

Polymeerien käyttö ALD-kalvojen selektiivisessä kasvatuksessa

Jesse Kalliomäki

Pro gradu -tutkielma

Epäorgaaninen kemia

Epäorgaanisen kemian laboratorio

Kemian laitos

Helsingin yliopisto

4 / 2016

Tiedekunta/Osasto Fakultet/Sektion – Faculty		Laitos/Institution– Department	
Matemaattis-luonnontieteellinen tiedekunta		Kemian laitos	
Tekijä/Författare – Author			
Jesse Kalliomäki			
Työn nimi / Arbetets titel – Title			
Polymeerien käyttö ALD-kalvojen selektiivisessä kasvatuksessa			
Oppiaine / Läroämne – Subject			
Epäorgaanien kemia			
Työn laji/Arbetets art – Level	Aika/Datum – Month and year	Sivumäärä/ Sidoantal – Number of pages	
Pro Gradu -tutkielma	4 / 2016	101	
Tiivistelmä/Referat – Abstract			
<p>Ohutkalvojen kuvioiminen on tärkeä osa mikroelektroniikan tuotantoa ja se on noussut keskeiseen osaan komponenttien, kuten transistorien, koon alati pienetessä. Polymeerejä on käytetty ohutkalvojen kuvioimisessa jo varhaisista vaiheista asti ja ne ovat teollisuuden mittakaavassa edelleen elintärkeitä käytetyimmissä kuviointimenetelmissä. Atomikerroskasvatuksen (ALD) yleistyttyä polymeerejä on voitu käyttää monipuolisemmin, mikä on näkynyt polymeerisubstraattien yleistymisenä ja ohutkalvojen alue selektiivisten kasvatusten lisääntymisenä. Polymeerit mahdollistavat selektiivisen ALD:n makroskooppisilla alueilla, mikä on tämän työn kokeellisen osuuden aiheena.</p> <p>Kirjallisuudessa tutustutaan ALD:n perusteisiin niin perinteisemmällä Si-substraateilla kuin polymeerisubstraateilla ja verrataan miten ALD-kalvojen kasvu eroaa näillä pinnoilla toisistaan. Substraattien pintakemian erojen ymmärtäminen on keskeisessä osassa, kun suunnitellaan polymeereihin perustuvia alue selektiivisiä ALD-sovelluksia.</p> <p>Kirjallisuuskatsauksessa tarkastellaan myös ohutkalvojen kuvioimiseen käytettyjä menetelmiä. Näihin kuuluu litografisia menetelmiä, kuten ultraviolett- ja elektronisuihkulitografia, sekä ALD:n mahdollistamia alue selektiivisiä kasvatuksia, jotka perustuvat pinnan aktivointiin tai passivointiin. Näitä menetelmiä on myös yhdistelty ja näin onnistuttu kuvioimaan ohutkalvoja tarkalla resoluutiolla suurille alueille. Esimerkkejä näistä ovat esimerkiksi kaksoiskuviointi, lohkokopolymeerilitografia ja siihen läheisesti yhteenkuuluva resistin muokkaus. Kirjallisuudessa tehdään myös katsaus kuvioimisessa yleisimmin käytettyihin polymeereihin, mihin lukeutuvat polyvinyyli pyrrolidoni (PVP), polymetyylimetakrylaatti (PMMA), polydimetyylisiloksaani (PDMS), polytetrafluoroeteeni (PTFE) ja Kapton™-polyimidi.</p> <p>Kokeellisessa osassa tutkittiin passivointimateriaaleja, mitkä mahdollisesti pystyisivät estämään Al₂O₃-kalvon (AlMe₃ + H₂O -prosessi) kasvun Si-substraatille 150 - 325 °C:n lämpötiloissa. Testatut passivointimateriaalit olivat PVP, PMMA, PDMS ja niiden PTFE-komposiitit, sekä kaupallisia tuotteita, kuten Kapton™-polyimiditeippi, Parafilm™-laboratoriotiivistekalvo ja huopakynä.</p> <p>Kaikki passivointimateriaalit pystyivät tarkasti suojaamaan peittämänsä alueen Al₂O₃-kalvon kasvulta vielä 200 °C:n kasvatuslämpötiloissa. Kaikista parhaimmat tulokset kasvatuslämpötilan suhteen saatiin PMMA:n PTFE-komposiitilla, mikä pystyi passivoimaan peittämänsä alueen 300 °C:n kasvatuslämpötilassa. Lämpötilan kohotessa liian korkeaksi passivointimateriaalille, huomattiin hajoamisesta johtuvan uloskaasuttamisen aiheuttavan epätasaisuuksia ympäröivän kalvon kasvuun. Kaikki passivointimateriaalit pystyttiin poistamaan substraatilta kasvatuksen jälkeen substraattia vahingoittamatta tai peruuttamattomasti likaamatta.</p>			
Avainsanat – Nyckelord – Keywords			
Ohutkalvo, Atomikerroskasvatus, ALD, Alue selektiivinen ALD, Polymeeri.			
Säilytyspaikka – Förvaringställe – Where deposited			
Helsingin yliopiston digitaalinen arkisto HELDA			
Muita tietoja – Övriga uppgifter – Additional information			

Sisällys

Lyhenteet	5
1 Johdanto.....	1
Kirjallisuuskatsaus	3
2 Atomikerroskasvatus.....	3
3 ALD-prosessi polymeerisubstraateilla.....	7
4 ALD-kalvojen kuviointi.....	10
4.1 Litografiset menetelmät.....	10
4.1.1 UV-fotolitografia	11
4.1.2 Elektronisuihkulitografia	13
4.1.3 Nanopainaminen.....	14
4.1.4 Mikrokontaktipainaminen.....	15
4.2 ALD-kalvojen kuviointi kasvatuksen aikana	16
4.2.1 Lift-off -menetelmä	16
4.2.2 Pinnan passivointi	18
4.2.3 Pinnan aktivointi	21
4.2.4 Mekaaniset maskit	22
5 ALD-kalvojen selektiivinen kasvatus polymeerikalvojen avulla	24
5.1 ALD-kalvojen kuviointiin käytettyjä polymeerejä	25
5.1.1 Polyvinyylipyrrolidoni.....	25
5.1.2 Polymetyylimetakrylaatti	28
5.1.3 Polytetrafluorofluoroeteeni	29
5.1.4 Kapton® -polyimidi	31
6 ALD-kalvojen käyttö litografiassa.....	33
6.1 Lohkokopolymeerilitografia	33
6.2 Kaksoiskuviointi.....	36
6.3 Resistin muokkaus.....	39
6.4 Selektiivisesti kasvatettu ALD-kalvo etsausmaskina	41
7 Yhteenveto	44
Kokeellinen osuus	46
8 Kokeelliset menetelmät	46
8.1 Passivointimateriaalien valmistus	46
8.1.1 PVP	46
8.1.2 PMMA	47
8.1.3 Polydimetyylisiloksaani	47
8.1.4 Kapton® -polyimidi	50

8.1.5 Parafilm M®	50
8.1.6 Huopakynä	51
8.2 Passivointimateriaalien analysointi.....	53
8.2.1 Kontaktikulmamittaukset.....	53
8.3 ALD-kalvojen analysointi	54
8.3.1 UV/Vis-spektrofotometri	54
8.3.2 Röntgenheijastusmittaukset	56
8.4 ALD-kasvatukset	57
9 Tulokset.....	58
9.1 PVP/PTFE -passivointimateriaalina	58
9.1.1 Passivointikalvon vaikutus kalvon kasvuun.....	58
9.1.2 PTFE-pitoisuuden vaikutus	61
9.2 PMMA/PTFE-passivointimateriaalina	63
9.2.1 Passivointikalvon vaikutus kalvon kasvuun.....	63
9.2.2 PTFE-pitoisuuden vaikutus	68
9.3 PDMS/PTFE-passivointimateriaalina	69
9.3.1 Passivointikalvon vaikutus kalvon kasvuun.....	69
9.3.2 PTFE-pitoisuuden vaikutus	74
9.4 Kapton® -polyimidi passivointimateriaalina	75
9.4.1 Passivointikalvon vaikutus kalvon kasvuun.....	75
9.4.2 Epäpuhtauksien poisto substraatilta.....	79
9.4.3 In situ -kuumennuksen vaikutus kalvon kasvuun.....	81
9.5 Parafilm M® -passivointimateriaalina	83
9.5.1 Passivointikalvon vaikutus kalvon kasvuun.....	83
9.5.2 In situ -kuumennuksen vaikutus kalvon kasvuun.....	87
9.6 Huopakynän jälki passivointimateriaalina	90
9.6.1 Passivoinnin vaikutus kalvon kasvuun	90
10 Yhteenveto	93
11 Lähteet	96

Lyhenteet

ALD	Atomic layer deposition, Atomikerroskasvatus
ASALD	Area selctive atomic layer deposition, alueselektiivinen atomikerroskasvatus
CpMePtMe ₃	trimetyyli(metyylisyklopentadieeni)platina
CVD	Chemical vapor deposition, Kemiallinen kaasufaasikasvatus
DEZ	Dietyylisinkki [(C ₂ H ₅) ₂ Zn]
EBID	Electron beam induced deposition, Elektronisuihkunindusoimakasvatus
EDX	Energy-dispersive X-ray spectroscopy
EtOH	Etanoli
(FE)SEM	(Field emission) scanning electron microscope, (Kenttä-emissio)Pyyhkäiselektronimikroskooppi
ICP-RIE	Inductively coupled plasma reactive ion etch, lduktiivisesti kytketty plasma-reaktiivinen ioni etsaus
IPA	2-propanoli (isopropanoli)
Ir(acac) ₃	Iridiumtris(asetyyliasetonaatto)
LPCVD	Low preasure chemical vapor deposition, Alhaisen paineen Kemiallinen kaasufaasikasvatus
MEMS	Microelectromechanical systems, Mikroelektromekaaninen systeemi
MOSFET	Metal-oxide-semiconductor field-effect transistor, Metallioksidipuolijohdekanavatransistori
OLED	Organic Light-emitting diode, Orgaaninen hohtodiodi
OTS	Oktadekaanitriklorosilaani
PDMS	Polydimetyylisiloksaani
Pd(hfac) ₂	Palladium(II)diheksafluoroasetyyliasetonaatto
PECVD	Plasma enhanced chemical vapor deposition, Plasma-avusteinen kemiallinen kaasufaasikasvatus
PEALD	Plasma enhanced atomic layer deposition, Plasma-avusteinen atomikerroskasvatus
PMMA	Polymetyylimetakrylaatti
PS	Polystyreeni

PTFE	Polytetrafluoroeteeni
PVD	Physical vapor deposition, Fysikaalinen kaasufaasikasvatus
PVP	Polyvinyylipyrrolidoni
QCM	Quartz crystal microbalance, Kvartsikidemikrovaaka
RTCVD	Rapid thermal chemical vapor deposition, Nopea terminen kemiallinen kaasufaasikasvatus
RuCp ₂	Bis(syklopentadienyyli)ruteeni
SAM	Self-assembled monolayers, Itsejärjestyvät monokerrokset
SIS	Sequential infiltration synthesis, Vaiheittainen tunkeutumis-synteesi
Ti(O ⁱ Pr) ₄	Titaanitetraisopropoksidi
Ti(OMe) ₄	Titaanitetrametoksidi
TEM	läpäisyelektronimikroskooppi
TMA	Trimetyylialumiini
UV	Ultravioletti
UV/Vis	Ultravioletti/Näkyvän valoalueen
XRR	X-ray reflectance, Röntgenheijastus
μCP	Micro contact printing, Mikrokontaktipainaminen

1 Johdanto

Atomikerroskasvatus (ALD) on ainutlaatuinen menetelmä kasvattaa ohutkalvoja monimutkaisille kolmiulotteisille pinnoille. Muihin pinnoitusmenetelmiin verrattuna ALD:n vahvuus on sen kyky tuottaa konformaalista sekä jatkuvaa kalvoa kaikille pinnoille, mitkä kaasumaiset lähtöaineet pystyvät saavuttamaan. Tämä takaa tasaisen kalvon kasvun koko substraatin alalle.

Joissakin sovelluksissa on kuitenkin tarpeen estää kalvon kasvu sovelluksen kannalta ratkaiseville pinnoille. Useissa sovelluksissa ei esimerkiksi haluta kalvon kasvavan substraatin taustapuolelle. Joissain sovelluksissa kasvu halutaan rajata vain pienelle alueelle, mikä on sovelluksen kannalta kriittinen. Esimerkiksi eristekalvon kasvu halutaan estää komponenttien kontaktointialueelta.

Perinteisesti kalvot on aluksi kasvatettu koko substraatin alalle ja poistettu myöhemmissä työvaiheissa litografisin menetelmin. Perinteinen menettely lisää useita työvaiheita valmistusprosessiin ja suurin osa kalvomateriaalista saattaa mennä hukkaan ylimääräistä kalvoa poistettaessa. Nämä tekijät nostavat tuotantokustannuksia, eikä poistomenetelmiä välttämättä pystytä soveltamaan kaikille materiaaleille tai komponenteille. Esimerkiksi mikroelektromekaanisia systeemejä (MEMS) ei voida etsata liikkuvien rakenteiden vapauttamisen jälkeen liuoksessa kapillaarivoimien aiheuttamien ongelmien vuoksi.

Teknologian kehittyttyä on litografisille menetelmille syntynyt vaihtoehtoja. Yksi näistä on alue selektiivinen ALD (ASALD). Menetelmä ei vaadi kasvatetun kalvon poistamista järeillä, mahdollisesti tuotettua kalvoa vahingoittavilla menetelmillä. Sen sijaan kalvoa kasvatetaan selektiivisesti vain niille alueille, missä se on sovelluksen kannalta tarpeellista. Näin työvaiheita pystyttäisiin vähentämään merkittävästi, eikä lähtöaineita käytetä tarpeettomien kalvojen tuottamiseen.

Tämä työ tähtää makroskooppisen mittakaavan selektiivisten ALD-menetelmien kehittämiseen polymeerien avulla. Työssä etsitään uusia polymeeripohjaisia materiaaleja, mitkä kestävät ohutkalvojen tuottamiseen vaadittavat olosuhteet ja pystyvät passivoimaan peittämänsä osat substraatista kalvon kasvulta vaikuttamatta kalvon kasvuun muilla alueilla.

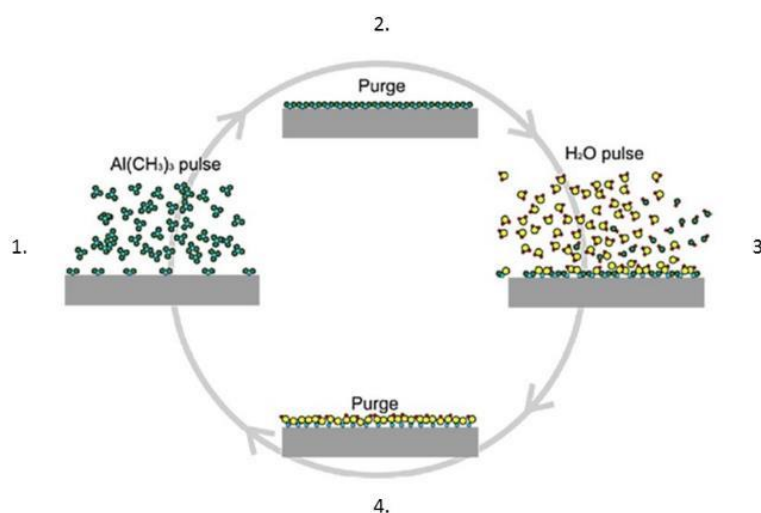
Kirjallisuuskatsauksessa käydään läpi ALD:n perusteita niin perinteisillä kuin polymeerisubstraateillakin. Lisäksi perehdytään eri menetelmiin kuvioda kasvatettua kalvoa, kuten litografisiin ja selektiivisiin menetelmiin. Lisäksi luodaan katsaus siihen, miten perinteiset litografiat ovat mukautuneet alati kehittyviin (teknologian) vaatimuksiin, sekä tutustutaan siihen miten ja mitä polymeerejä on tällä alueella käytetty.

Kokeellisessa osuudessa päämääränä oli paikallisesti estää Al_2O_3 -kalvon kasvu $\text{Si}(100)$ -substraatille vaikuttamatta kalvon kasvuun muilla alueilla. Al_2O_3 valittiin kasvatettavaksi kalvoksi, koska se on käytetyin ja yksi parhaiten kasvavista ALD-materiaaleista. Kokeellisessa osassa esitellään materiaalien karakterisoinnissa käytettyjen laitteiden toimintaperiaatteet. Tulosten esittelyssä kiinnitetään erityisesti huomiota eri passivointimateriaalien suoriutumiseen ASALD-menetelmässä. Monet passivointimateriaalit ovat tässä työssä ensimmäistä kertaa käytössä ALD-kalvojen kasvun passivoinnissa. Käytetyt materiaalit ovat polyvinyyli pyrrolidoni (PVP), polymetyylimetakrylaatti (PMMA), polydimetyylisiloksaan (PDMS) ja niiden komposiittimateriaalit polytetrafluoroeteenin (PTFE) kanssa, sekä muutama kaupallinen tuote.

Kirjallisuuskatsaus

2 Atomikerroskasvatus

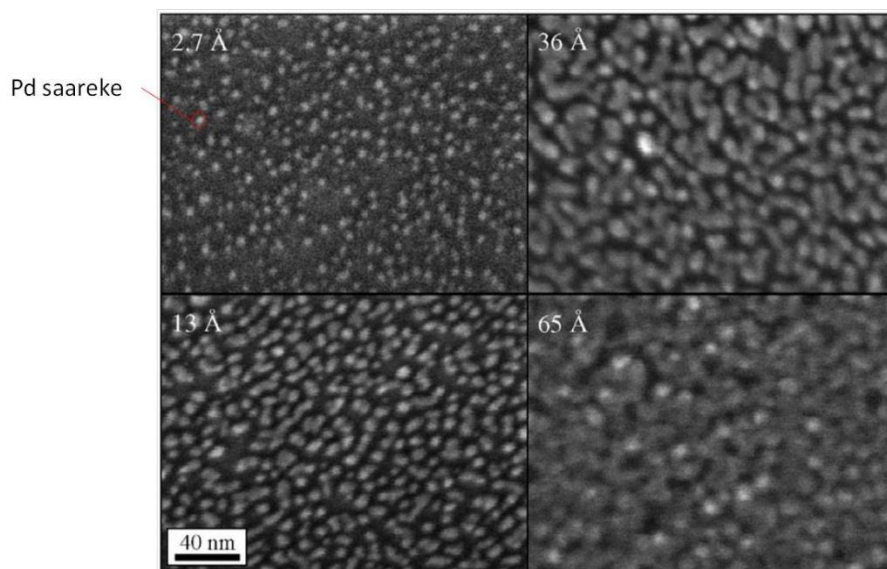
Atomikerroskasvatus (ALD) on 1970-luvulla kehitetty menetelmä ohutkalvojen kasvatukseen, mikä perustuu kemialliseen kaasufaasipinnoitukseen (CVD). Molemmille menetelmille on yhteistä kaasumaisten lähtöaineiden käyttö, mutta toisin kuin CVD:ssä, ALD:ssä lähtöaineet tuodaan reaktorikammioon erillisinä pulsseina, mitkä erottaa toisistaan pulssi inerttiä kaasua.¹ ALD:ssä vältetään kaasufaasireaktioilta, jotka ovat keskeinen osa CVD:tä. Perinteinen ALD-sykli muodostuu neljästä vaiheesta (kuva 1). Esimerkiksi Al_2O_3 -kalvon tapauksessa sykli koostuu alumiini- ja happi lähtöainepulsseista, mitä erottavat huuhtelupulssit inertillä kaasulla. Sykliä toistetaan kunnes haluttu kalvon paksuus on saavutettu. Teoriassa tämä mahdollistaa kalvon paksuuden kontrolloimisen atomikerroksen tarkkuudella sekä konformaalisuuden kolmiulotteisissa rakenteissa, mitä muilla menetelmillä ei pystytä saavuttamaan. ALD mahdollistaa myös suurten pinta-alojen päällystämisen.^{2,3}



Kuva 1: Yksi sykli trimetyylialumiini (TMA) - H_2O - Al_2O_3 -ALD-prosessista. Ensimmäisessä vaiheessa (1) TMA-molekyylit reagoivat pinnan kanssa ja muodostavat pinnalle ensimmäisen molekyylikerroksen. Toisessa vaiheessa (2) inertti kaasu huuhtelee reaktorikammion ylimääräisistä lähtöaineista, milloin vältetään kaasufaasireaktioilta. Vaiheessa 3 toinen lähtöainepulssi (H_2O) saavuttaa substraatin ja reagoi pinnalla olevien TMA-molekyylien kanssa ligandinvaihtoreaktioilla muodostaen Al_2O_3 :ia. Lähtöainepulssin jälkeen reaktorikammio huuhdellaan taas (4) ylimääräisistä vesimolekyyleistä. Tässä vaiheessa ollaan takaisin alkutilanteessa ja sykli voidaan toistaa uudestaan niin monta kertaa kuin halutaan.⁴

Oikeanlainen pintakemia on elintärkeä ALD:lle. Kuvassa 1 esiintyvä trimetyylialumiini (TMA)-H₂O -prosessi tarvitsee kasvaakseen reaktiivisen pinnan, mielellään hydrofiilisen, minkä SiO₂ tarjoaa pinnan OH-ryhmillä. TMA tarvitsee näitä ryhmiä tarttuakseen materiaalin pintaan ligandinvaihtoreaktiolla aloittaakseen ALD-kasvun. Reaktiivisten pintaryhmien puutteessa TMA pystyy myös kemisorboitumaan pinnalle muodostaen tarvittavan pintakemian kalvon kasvulle.⁵ Muut lähtöaineet voivat olla heikommin kemisorboituvia ja täten alttiimpia reaktiivisten ryhmien puuttumisesta aiheutuville ongelmille.

Kalvon kasvu ei aina ala ensimmäisen syklin aikana koko substraatin alalla, vaan se tarvitsee useamman pulssin tuottaakseen pinnalle ydintymisklustereita, mistä aiemmin puhuttu ALD-kasvu voi alkaa. Tätä aikaa kutsutaan inkubaatioajaksi.¹ Ydintyminen ei aina tapahdu kaikkialle oikean pintakemian puutteen tai huonojen olosuhteiden vuoksi, jolloin alueet missä kasvu on alkanut, alkavat kasvaa myös vaakatasossa. Tätä kutsutaan saarekekasvuksi (Volmer-Webb -moodi), mikä jatkuu kunnes saarekkeet saavuttavat toisensa. Pahimmassa tapauksessa saarekekasvu voi aiheuttaa epätasaisen kalvon.^{6, 7} (kuva 2). Kun saarekkeet kohtaavat yhteensulautumisen yhteydessä, kalvon paksuuntuminen koko pinta-alalta voi alkaa.⁸



Kuva 2: Tasaiselle Al₂O₃ -substraatille kasvatettavan Pd-kalvon kasvun alkuvaiheita on seurattu pyyhkäisyelektronimikroskoopilla. Ensimmäisessä kuvassa (2,7 Å) Pd-saarekkeet näkyvät vaaleampina pisteinä ja niiden kasvua ja lopulta yhteen sulautumista voidaan seurata kolmessa seuraavassa kuvassa. ALD-kalvo kasvatettiin Pd(hfac)₂ – formaliniin (37 % HCOOH, 10-15 % MeOH ja 48-53 % H₂O) –prosessilla 100 °C:ssa.⁹

Metallikalvot kasvavat useimmiten oksidisubstraateille kuvan 2 tavalla. Saarekekasvu tapahtuu, koska metalliatomien on termodynaamisesti suotuisampaa sitoutua toisiinsa kuin pinnan oksidiin. Tämä johtuu siitä, että sidokset metallien välillä ovat voimakkaampia kuin metalliatomien ja oksidin väliset sidokset. Kun lähtöaineen metalliatomit sitoutuvat mieluummin jo olemassa oleviin saarekkeisiin kuin substraatin pintaan, kasvu on saarekemaista saarekkeiden yhteensulautumiseen asti.¹⁰

ALD-kasvatuksen tärkeimpiä ominaisuuksia ovat koko pinnan satureivat lähtöainepulssit ja siitä seuraava itserajoittuva kalvon kasvu, kun kaikki vapaat pintaryhmät ovat reagoineet. Tämän johdosta jokainen sykli tuottaa vain yhden atomikerroksen ohutkalvoa kaikille pinnoille, mitkä kaasumaiset lähtöaineet voivat saavuttaa lähtöainepulssin aikana. Koska lähtöaineet reagoivat kaikkien pintaryhmien kanssa pinnan suunnasta huolimatta, ohutkalvot pystyvät kasvamaan tasapaksuina myös monimutkaisille kolmiulotteisille pinnoille.¹¹

Viimeaikoina ALD on saanut paljon huomiota useissa eri sovelluskohteissa, kuten mikroelektroniikan sekä nano- ja energiateknologian parissa useiden vahvuuksiensa johdosta. Näitä etuja, mitä ALD:llä on muihin menetelmiin verrattuna, ovat ylivoimainen konformaalisuus ja paksuuden tarkka säätely koko substraatin alalla, tarkka koostumuksen määrittely ja kalvon homogeenisuus, erinomainen toistettavuus ja alhaiset kasvatuslämpötilat.^{2-5, 12}

ALD-menetelmän muut tekijät aiheuttavat toisaalta myös haittapuolia. Esimerkiksi lähtöainepulsseja erottavat inertin kaasun pulssit pidentävät kasvatusaikaa merkittävästi, mikä heikentää prosessin tuottavuutta. ALD-lähtöaineille on olemassa myös kovat vaatimukset, mitkä yhdisteen on täytettävä, jotta sitä voidaan soveltaa menetelmään. Lähtöainemolekyylien hajoamistuotteet aiheuttavat myös epäpuhtauksia ja pahimmassa tapauksessa voivat etsata jo kasvatettua kalvoa tai vahingoittaa reaktoria.

ALD-lähtöaineen oleelliset ominaisuudet ovat haihtuvuus ja riittävä reaktiivisuus, jotta reaktiot ovat nopeita ja kulkevat loppuun asti, mutta lähtöaine ei kuitenkaan saa hajota ennen reaktiota pinnan kanssa. Sen syntyvät sivutuotteet eivät myöskään saa etsata kalvoa tai liueta kalvoon. Lähtöaineille on myös muitakin toivottuja ominaisuuksia, mitkä eivät

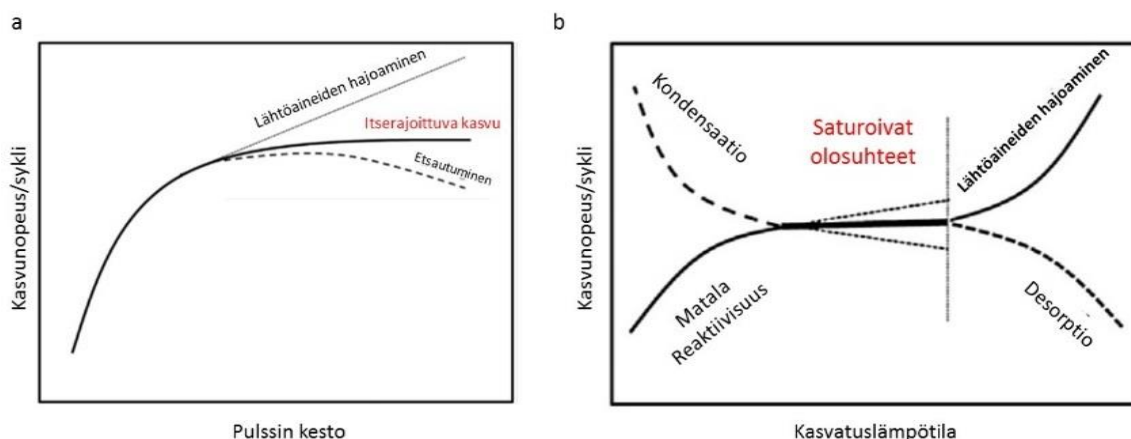
kuitenkaan ole elintärkeitä ALD:lle. Nämä ominaisuudet ovat edellisten lisäksi esitetty Taulukossa 1

Taulukko 1: ALD-lähtöaineelta vaadittavia ominaisuuksia. Taulukon vasemmalla puolella ovat ominaisuudet, mitkä tekevät ALD:n mahdolliseksi. Oikealla puolella olevat ominaisuudet lisäävät lähtöaineen käytettävyyttä, mutta eivät ole välttämättömiä ALD:n kannalta. Usein kaikkia ominaisuuksia ei voida saavuttaa ja ne saattavat olla myös toisiaan poissulkevia.^{4, 5, 12}

Välttämättömät ominaisuudet	Haluttavat ominaisuudet
Korkea höyrynpaine	Ei tuota reaktiivisia sivutuotteita
Nopeat ja täydelliset reaktiot	Helppo syntetisoida
Ei hajoa itsestään	Turvallinen käsitellä
Ei vahingoita kalvoa tai substraattia	Ei ole haitallinen ympäristölle
Ei liukene substraattiin	Halpa
Riittävä puhtausluokka	

Jotta ALD-prosessi olisi täysin itserajoittuva ja näin muodostaisi kussakin syklissä saman paksuisen kerroksen kalvoa, sille on määritettävä sopivat pulssien kestot ja kasvatuslämpötila (kuva 3). Liian lyhyen lähtöainepulssin aikana koko pinta ei ehdi saturoitumaan ja osa pintaryhmistä jää reagoimatta, mikä johtaa epäyhtenäiseen kasvuun ja hitaampaan kasvunopeuteen. Liian lyhyet huuhtelupulssit voivat aiheuttaa CVD-tyypistä kasvua, jos edellisen pulssin lähtöaineita on jäänyt reaktiokammioon, mikä mahdollistaa kaasufaasireaktiot.

Lämpötilan on myös oltava optimaalinen, jotta kasvu on itserajoittuvaa (kuva 3 b). Liian matalassa lämpötilassa lähtöaineiden reaktiivisuus saattaa olla liian matala ALD:n vaatimuksiin verrattuna ja vääränlaiset lämpötilagradientit voivat aiheuttaa kaasumaisten lähtöaineiden kondensoitumista lähtöainelinjoissa. Liian korkeat lämpötilat altistavat lähtöaineet hajoamiselle tai aiheuttavat lähtöaineiden desorptiota kasvaneesta kalvosta.



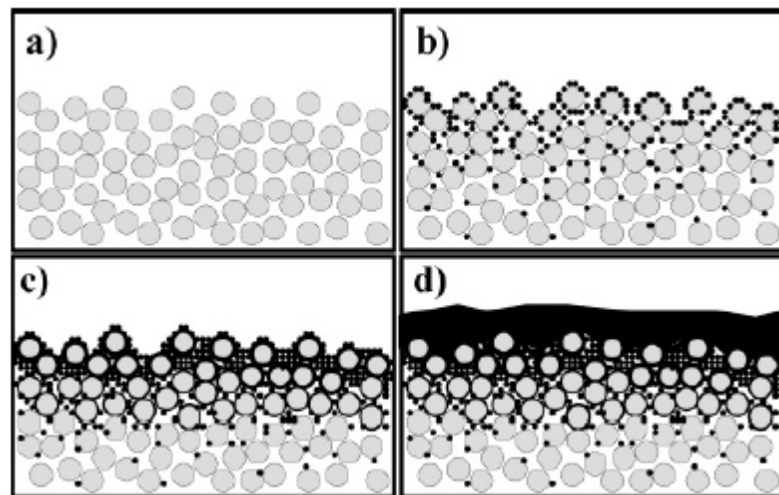
Kuva 3: ALD:lle ominaisen itserajoittuvan kasvun vaatimukset. Kuvassa a havainnollistetaan, miten kasvunopeus pysyy samana kasvatettaessa pulssin kestoja yli tietyn pisteen, missä pinta saturoituu. Jos kasvunopeus kasvaa pulssin keston kasvaessa, on kyse luultavasti lähtöaineiden hajoamisesta, mikä johtaa CVD-kasvuun. Kuvassa b näytetään miten prosessin kasvunopeus riippuu kasvatuslämpötilasta, mikä aiheuttaa kasvunopeuden muutokseen, kuten liian matalan kasvatuslämpötilan aiheuttama laskenut reaktiivisuus.⁴

3 ALD-prosessi polymeerisubstraateilla

Ohutkalvoja pystytään epäorgaanisten substraattien lisäksi kasvattamaan ALD:lla myös useille polymeereille ilman merkittäviä vaikeuksia. Suurin rajoittava tekijä kasvatuksille näille substraateille on varsinkin orgaanisten polymeerien verrattain matalat hajoamislämpötilat¹³. Kuten aikaisemmin on sanottu, ALD-menetelmällä pystytään kasvattamaan ohutkalvoja erittäin matalissa lämpötiloissa, jopa huoneenlämmössä, mikä mahdollistaa polymeerien käytön. Lämpötilan rajoittamisella on kuitenkin negatiivisia vaikutuksia kalvon kasvuun (kuva 3) ja se rajaa pois useita lähtöaineita, jotka tarvitsevat lämpötilan tuomaa energiaa reagoidakseen kyllin nopeasti, että kalvon kasvu on mahdollista.

Polymeerit eroavat ominaisuuksiltaan suurestikin yleisimmin käytetyistä Si- ja lasisubstraateista. Perinteisemmät substraatit kestävät korkeampia lämpötiloja paremmin, ovat pakkautuneet tiiviisti ja niissä on vähän huokosia, kun taas polymeerit ovat usein huokoisia, koska polymeeriketjujen väleihin voi jäädä huokosia ja vapaata tilaa.¹⁴ Polymeerien pintaryhmät voivat vaihdella merkittävästi, kuten esimerkiksi alkyyliryhmistä karbonyyliryhmään, mikä on otettava huomioon, kun valitaan lähtöaineita.^{15, 16}

Kaikki polymeerit, kuten polystyreeni (PS), eivät tarjoa oikeanlaista pintakemiaa ohutkalvon kasvulle. Tämän takia ydintyminen ei voi tapahtua polymeereille metallilähtöaineen ligandinvaihtoreaktioilla, vaan sen absorptiolla polymeerin huokosiin pinnan läheisyydessä. Tämän vuoksi ydintyminen voi polymeereillä kestää kauemmin kuin muilla substraateilla. Ydintyminen tulee mahdolliseksi, kun tarpeeksi lähtöaineita diffundoituu polymeerin huokosiin ja pysyy siellä huuhtelun ajan. Huokosiin jääneet lähtöaineet tarjoavat seuraavalle pulssille mahdollisuuden reagoida ligandinvaihtoreaktiolla ja muodostaa ydintymisklustereita. Klusterien koko kasvaa nopeasti ja pian ne täyttävät polymeerin pintakerroksen tyhjät välit täysin, jolloin syntyy yhtenäinen kalvo ja normaali ALD-prosessi voi alkaa. (kuva 4) Polymeereillä ydintyminen kestää tyypillisesti noin 10 - 20 sykliä, polymeeristä riippuen.¹⁴

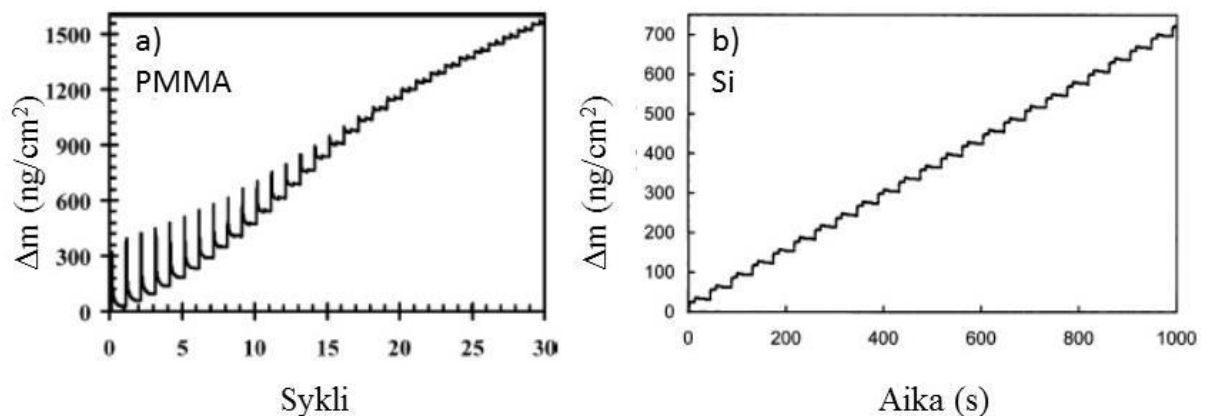


Kuva 4: Malli ALD-kalvon ydintymisestä polymeerisubstraatin pintakerrokseen. Kuvissa suuremmat vaaleat ympyrät kuvaavat polymeerin poikkileikkausta ja pienemmät mustat pallot ovat kalvon lähtöaineita ja ydintymisklustereita. Kuvassa a nähdään polymeerin pintarakenteiden vapaat tilat ennen ALD-kasvatusta. Kuvassa b yksittäiset lähtöainemolekyylit adsorboituvat polymeerin pintakerrokseen ja reagoivat seuraavien lähtöainepulssien kanssa muodosaakseen ydintymisklustereita. Prosessin edetessä klusterit kasvavat ja kurovat polymeerien väliset tyhjät tilat kiinni, kunnes kuvassa d muodostuu yhtenäinen kalvo, minkä päälle perinteinen ALD-kasvu pystyy tapahtumaan.¹⁴

Ydintymisaikaan vaikuttavat useat polymeerin ominaisuudet. Ensinnäkin kaikkien lähtöaineiden on pystyttävä tunkeutumaan polymeerin pintakerrosten huokosiin, jotta ydintymisklusterit voivat syntyä. On huomioitava myös, että kaikkien lähtöaineiden ei tarvitse pystyä adsorboitumaan polymeerin pintaan. Riittää että yksi lähtöaineista pystyy adsorboitumaan, minkä jälkeen muut lähtöaineet reagoivat sen kanssa. Lähtöaineiden kemia on tässä kohtaa valittava erittäin tarkasti, koska esimerkiksi TiCl_4 pystyy

kulkeutumaan polymeerien huokosiin, kun taas $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ ei pysty ¹⁵. Polymeerin on myös kyettävä sitomaan tarpeeksi hyvin lähtöaineet itseensä, jotta pulssia seuraava huuhtelu ei poista niitä tehden ydintymisen mahdottomaksi. Lähtöaineen ja polymeerin väliset vuorovaikutukset määräävät paljonko lähtöainetta absorboituu huokosiin, mikä vaikuttaa merkittävästi ydintymisklusterien syntynopeuteen ja inkubaatioaikaan. Ydintyminen nopeutuu, jos polymeerin funktionaaliset ryhmät vuorovaikuttavat suotuisasti lähtöaineiden kanssa, sillä tämä edistää niiden pysymistä polymeerin huokosissa huuhtelun ajan. Esimerkiksi Sinha et al.¹⁶ huomasivat TiCl_4 :n elektronegatiivisten klooriatomien laskevat Ti-atomin elektronitiheyttä kasvattaen keskusatomien Lewisin emäksisyyttä. Kohonnut elektropositiivisuus vahvisti vuorovaikutusta PMMA:n karbonyyliryhmien kanssa, mikä edesauttoi klusterien kasvua. Polymeerin pintakerrokseen fysisorboituneen veden määrällä ei havaittu olevan yhtä merkittävää vaikutusta kuin metalli-lähtöaineen kyvyllä diffundoitua ja vuorovaikuttaa polymeerin kanssa. ^{15,16}

Inkubaatioajan jälkeen ALD-prosessi toimii polymeerisubstraatilla normaalisti ja ohutkalvon kasvunopeus on samaa suuruusluokkaa kuin Si-substraatilla, minkä Wilson et al ¹⁴ ovat todenneet kasvattamalla Al_2O_3 -kalvoja useiden eri polymeerien päälle (PS, PE, PP, PMMA ja PVC) ja tarkkailemalla kasvunopeutta kvartsikidemikrovaakaalla (Quartz crystal microbalance, QCM) ¹⁴⁻¹⁷. Tämä osoittaa, että inkubaatioajan aikana polymeerin päälle on kasvanut konformaalinen kalvo, minkä päälle ALD-kasvu voi jatkua normaalisti. Ydintymisajan eroa PMMA:n ja piin välillä on havainnollistettu kuvassa 5. Kuvan a substraattina on PMMA ja korkeista massapiikeistä voidaan havaita miten inkubaatioajan aikana massa kasvaa jyrkästi lähtöainepulssin aikana, mutta laskee myös jyrkästi huuhtelun aikana, koska suurin osa lähtöaineista ei ole reagoinut polymeerin tai ydintymisklusterin kanssa ja huuhtoutuu pois. Klusterien pinta-alan kasvaessa massapiikit pienenevät, koska vähemmän TMA:ta pystyy tunkeutumaan polymeerin sisään. Noin 20 syklin jälkeen havaitaan tavallista ALD-kasvua, mikä on verrattavissa kuvan b Si-substraatin kasvuun. ^{14, 17}



Kuva 5: TMA-H₂O -prosessin QCM-mittaustuloksia polymetyylimetakrylaatti (PMMA)- ja Si-substraateilla.

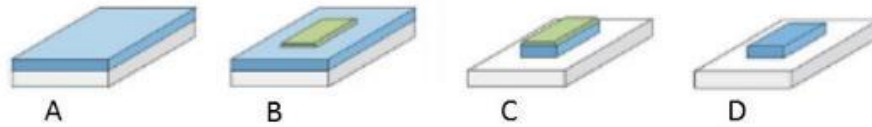
4 ALD-kalvojen kuviointi

Usein ALD:n sovelluskohteissa on tärkeää, että kalvoa tuotetaan vain halutuille alueille eikä tasaisesti koko substraatille. Esimerkiksi MOSFET-transistorissa porttioksideja tarvitaan vain alueelle, joka erottaa porttielektrodin kanavasta. Kalvojen kuvioinnissa käytetään teollisessa mittakaavassa litografisia menetelmiä, missä kalvo tuotetaan koko substraatin alalle ja jälkeenpäin siitä poistetaan kalvon tarpeettomat osat. Jos valmistusmenetelmä pystyttäisiin korvaamaan alue selektiivisellä ALD:lla, missä kalvo tuotetaan vain tarvittaville alueille, säästyisi aikaa ja rahaa useiden työvaiheiden karsimisesta ja materiaalikustannuksista.

4.1 Litografiset menetelmät

Perinteiset kuviointimenetelmät eli litografiset menetelmät eivät kuvioi suoraan kalvoa, vaan käyttävät kuvioimiseen kalvon päälle levitettyä resistikerrosta. Resisti koostuu materiaalista, joka pystytään kuvioimaan valitulla menetelmällä, esimerkiksi UV-valolla, haluttuun muotoon. Tämä kuvio voidaan siirtää alla olevaan kalvoon kemiallisella etsauksella. Kuvioitu resistikerros suojaa alla olevaa kalvoa etsaukselta, jolloin kalvo etsautuu vain halutuilta alueilta, mistä resisti on poistettu. Etsauksen jälkeen myös loput resististä poistetaan, mikä jättää jälkeensä kalvon, mihin resistin kuvio on siirtynyt.^{18, 19} Kuvassa 6 on esitetty perinteisen kuvioinnin vaiheet. Perinteisistä menetelmistä UV-

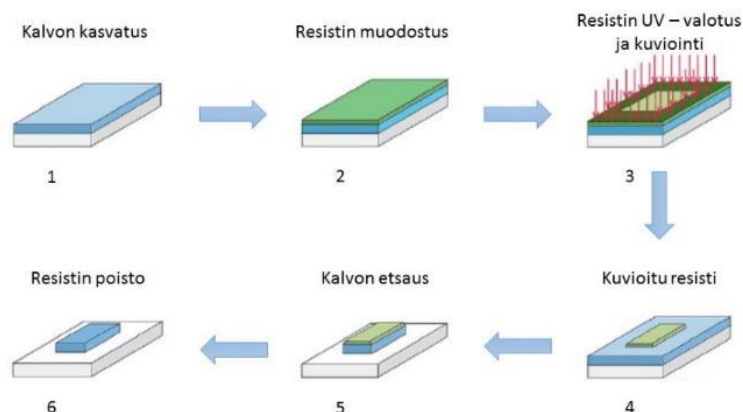
litografia on teollisuudessa käytetyin menetelmä, kun taas muut menetelmät ovat käytetympiä tutkimusympäristössä korkean yksikköhinnan tai heikon tuottavuuden vuoksi.



Kuva 6: Perinteisen kuvioinnin perusperiaate. Kohdassa A substraatin (valkoinen kerros) päälle kasvatetaan kalvo (sininen kerros), esimerkiksi ALD:lla. Seuraavassa vaiheessa (B) alkuperäisen kalvon päälle levitetään resisti (vihreä kerros), joka kuvioidaan valitulla menetelmällä (luku 4.1.1). Lopuksi kalvo etsataan kemiallisesti ja huuhdellaan pois hajonneet osat, jolloin jäljelle jää vain resistin peittämä kalvo (Vaihe C). Lopuksi resisti poistetaan esimerkiksi plasmatuskauksella, minkä alkuperäinen kalvo kestää. Viimeisen vaiheen jälkeen jäljelle jää kohdan D kuvioitu kalvo.¹⁸

4.1.1 UV-fotolitografia

UV-fotolitografia on perinteinen kuviointimenetelmä, missä valoherkkä resistikerros levitetään substraatille ja kuvioidaan haluttuun muotoon UV-valolla (kuva 7). Resistin kuvioimiseen käytettävän UV-valon aallonpituus on välillä 240 - 400 nm, varsinkin polymeeriresistien kohdalla alle 300 nm UV-lähde on tärkeä.^{20, 21} UV-valolla kuvioitu resisti suojaa allensa jäänyttä kalvoa etsaukselta, jolla poistetaan suojaamattomat osat kalvosta. Fotoresisti poistetaan plasmatuskauksella, joka paljastaa kalvon, jolle resistin kuvio on siirtynyt (kuva 7).^{18, 19}



Kuva 7: UV-fotolitografian työvaiheet. Ensimmäisessä vaiheessa substraatille (valkoinen) kasvatetaan kuvioitava kalvo (sininen). Toisessa vaiheessa kalvon päälle levitetään fotoaktiivinen resisti, Kolmannessa vaiheessa resistiä valotetaan UV-valolla valotusmaskin läpi. Valotusmaskilla pystytään määrittämään resistin muoto, mikä siirretään kalvoon. Kun resisti on kuvioitu ja jäänteet huuhdeltu (4. vaihe), vaiheessa 5 näyte etsataan anisotrooppisesti reaktiivisella ionietsillä. Tämä poistaa selektiivisesti kaiken kalvon, mikä ei ole resistin suojaamana. Viimeisessä vaiheessa (6. vaihe) resisti poistetaan, joka jättää jälkeensä kuvioidun kalvon.

Muihin menetelmiin verrattuna UV-litografia on nopein kuviointimenetelmä, mikä on tehnyt siitä teollisuuden käytössä vakiintuneen vaihtoehdon. UV-litografia ei kuitenkaan ole paras vaihtoehto kaikkiin sovelluksiin. Varsinkin kemiallinen etsaus saattaa vaurioittaa herkimpiä materiaaleja ja tehdä tämän menetelmän mahdottomaksi joihinkin sovelluksiin. Lisäksi monimutkaisempien ja 3-D sovellusten kohdalla työvaiheita on runsaasti ^{18, 19}. Menetelmän resoluutiota rajoittaa myös UV-säteilyn Rayleigh-sironta, mikä asettaa resoluution alarajaksi noin 40 nm.²²

UV-valolla kuviointi perustuu fotoresistin valotettujen alueiden muuttuneeseen liukoisuuteen. Muuttuneiden ominaisuuksien johdosta voidaan tehdä joko positiivinen tai negatiivinen kuviointi. Positiivisessa kuvioinnissa resistin valotetun osan liukoisuus muuttuu, kun varjossa olleet alueet pysyvät ennallaan. Positiivisena fotoresistinä voidaan käyttää esimerkiksi PMMA:ta. Negatiivisessa fotoresistissä valmiiksi liukoisen resistin rakenne kovettuu altistuessaan UV-valolle, minkä jälkeen varjoon jääneet alueet pystytään huuhtelemaan pois orgaanisella liuottimella.²³ SU-8 on yksi yleisesti käytetty negatiivinen fotoresisti.

4.1.2 Elektronisuihkulitografia

Resistikerros voidaan kuvioda myös elektronisuihkulla. Elektronisuihkulitografiassa resistimateriaalia valotetaan intensiivisellä elektronisuihkulla, mikä kohdistetaan resistille kenttäemissiolähteestä elektrostaattisilla ja magneettisilla linseillä.²⁴ Menetelmä on hyvin samankaltainen kuin mikä on käytössä pyyhkäisyelektronimikroskoopeissa ((FE)SEM), minkä vuoksi elektronisuihkulitografiassa käytetään kustannussyistä usein muokattua SEM:a. Valotukseen käytettävät elektronit ovat korkeaenergisii (50 – 100 keV), mutta herkemmissä prosesseissa voidaan käyttää matalaenergisii elektroneja (2 - 20 keV), mitkä eivät pysty läpäisemään koko resistiä.²⁵

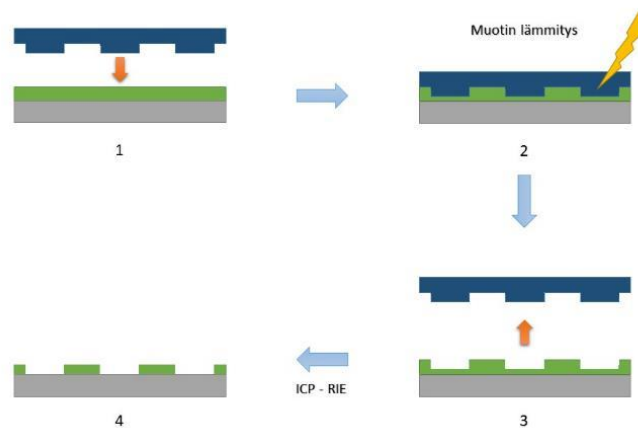
Elektronisuihkulla kuviointi perustuu samaan kemialliseen ilmiöön kuin UV-litografian kuviointi. Elektronisuihkulitografialla päästään kuitenkin parempaan resoluutioon kuin UV-fotolitografialla, koska elektronien aallonpituus on huomattavasti UV-säteitä pienempi.²⁵

Elektronisuihkulla voidaan kuvioda resistiä kahdella tapaa, projektiio- tai suorakirjoitusmenetelmällä. Projektiomenetelmässä substraatin suhteen kohtisuora elektronisuihku ohjataan maskin läpi resistille linssien avulla.²⁵ Menetelmällä pystytään tuottamaan kuviointeja nopeammin kuin suorakirjoituksella, mutta resoluutio ei ole yhtä hyvä. Suorakirjoitusmenetelmässä resistille ohjataan yksi elektronisuihku, mitä käyttäjä liikuttaa halutun kuvion tuottamiseksi. Vieu et al.²⁶ ovat tällä menetelmällä tehneet onnistuneesti alle 10 nm kokoisia kuvioita PMMA-resistiin. Kuvioimiseen käytettiin muokattua läpivalaisuelektronimikroskooppia.

Suuren mittakaavan sovelluksissa elektronisuihkulitografia ei ole kuitenkaan mielekäs vaihtoehto. Sen suurimpina ongelmia ovat hitaus, useat työvaiheet ja suuret yksikkökustannukset. Suurienergisten elektronien kohdalla ongelmaksi muodostuu myös elektronien takaisinsironta, mikä heikentää resoluutiota ja tuottaa mahdollisesti ylimääräisiä kuvioita.¹⁸

4.1.3 Nanopainaminen

Nanopainamismenetelmässä (kuva 8) kalvon päälle levitetään polymeeriresisti. Polymeerin päälle asetetaan kova muotti, mikä on muotoiltu tuottamaan haluttu kuvio. Muottia lämmitetään, kunnes polymeerin lämpötila muotin alla on ylittänyt sen lasisiirtymälämpötilan. Kun juokseva polymeeri on täyttänyt muotin, substraatin lämpötilaa aletaan laskea ja polymeeri jähmettyy muotin määräämään kuvioon. Kun kuvio on asettunut, muotti irrotetaan ja resistin jäännökset poistetaan esimerkiksi reaktiivisella ionietsauksella (RIE). Joidenkin polymeerien kohdalla kovettamiseen voidaan käyttää UV-valoa, jolloin yksittäiset polymeerimolekyylit sitoutuvat keskenään muodostaen jäykän rakenteen.²⁷

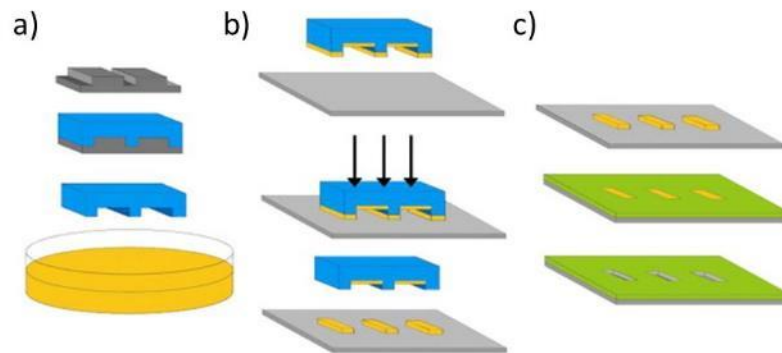


Kuva 8: Nanopainamisen työvaiheet. Ennen ensimmäistä työvaihetta on tehty kalvon kasvatus ja resistin levitys (kuvan 6 vaiheet 1 ja 2). Ensimmäisessä vaiheessa kova muotti (sininen) painetaan polymeeriresistiin (vihreä). Toisessa vaiheessa muottia lämmitetään polymeerin lasisiirtymälämpötilan yläpuolelle, jolloin polymeeri muuttuu juoksevaksi ja mukautuu muotin muotoon. Pehmeään polymeeriin jähmettyessä muotin kuvio on saatu siirtettyä, muotti poistetaan näytteeltä vaiheessa 3. Polymeerijäänteet poistetaan anisotrooppisella ionietsauksella (RIE), mikä tuottaa vaiheen 4 valmiin resistin. Kalvon kuviointia voidaan jatkaa kuvan 6 vaiheilla.⁴⁻⁶

Chou et al.²⁸ demonstroivat, kuinka nanopainamisella voidaan tuottaa 10 nm levyisiä ja 40 nm syviä kuvioita PMMA-kalvoon. Menetelmä on myös nopea, mikä mahdollistaa suuren mittakaavan tuotannon. Haittapuolina kuitenkin on muotin painamisesta aiheutuva paine substraatille, mikä saattaa vahingoittaa herkimpiä materiaaleja

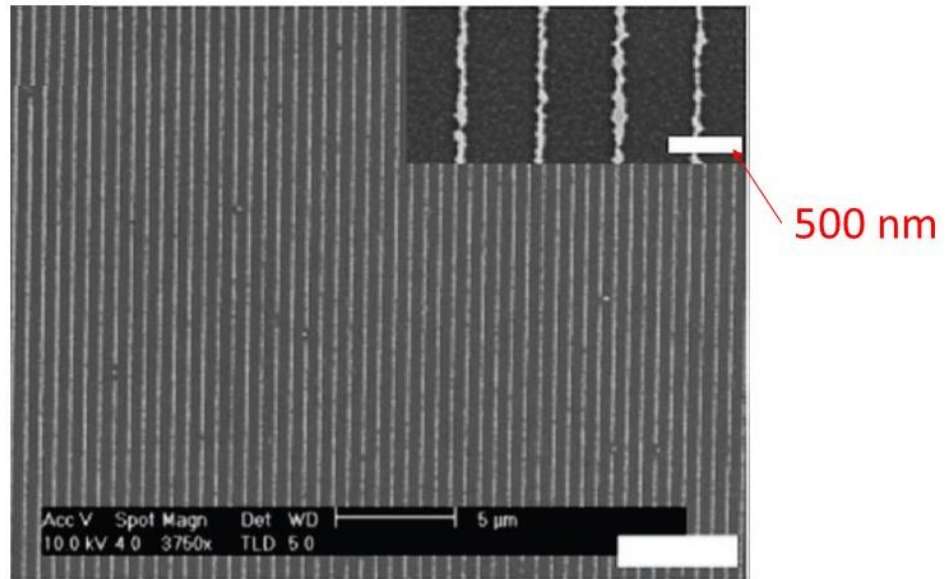
4.1.4 Mikrokontaktipainaminen

Nanopainamisesta poiketen mikrokontaktipainaminen (μ CP) käyttää pehmeästä elastomeeristä valmistettua leimasinta.^{27, 29} Elastomeerimateriaaliksi kelpaa esimerkiksi polydimetyylisiloksaani (PDMS). Leimasin valmistetaan valamalla PDMS kovaan muottiin, mikä määrää leimasimen tuottaman muodon. Kun leimasin on jähmettynyt, se kastetaan liuokseen, mikä sisältää resistimolekyylejä. Molekyylit siirretään substraatille tuomalla leimasin kontaktiin pinnan kanssa, jolloin kuvio siirtyy substraatille. μ CP perustuu pinnan passivointiin. Kun μ CP:lla kuvioidulle substraatille kasvatetaan kalvo, esimerkiksi ALD:lla, niin lähtöaineet eivät pysty ydintymään passivoiduille alueille, minkä vuoksi kalvo kasvaa selektiivisesti vain halutuille alueille (kuva 9).³⁰



Kuva 9: Kaavamainen esitys mikrokontaktipainamisen vaiheista. Kuvassa a alkuperäiseen muottiin (harmaa) valetaan PDMS-elastomeerileimasin (sininen). Kun PDMS on asettunut, se asetetaan kontaktiin resistiliuoksen kanssa (keltainen) ja annetaan kontaktissa olevien pintojen vettyä. Seuraavassa vaiheessa (kuva b) muotin kuvio siirretään substraatille painamalla leimasin substraatin pintaan. Resistimolekyylit siirtyvät substraatin pinnalle vain kontaktikohdissa. Resistin asettamisen jälkeen (kuva c) substraatille kasvatetaan kalvo (vihreä), mikä kasvaa vain resististä vapaalle alueelle. Resistin poiston jälkeen kalvolle on siirtynyt alkuperäisen muotin kuviointi.²⁹

μ CP:lla kuvioitua resistikerrosta itsessäänkin voidaan käyttää etsausmaskina litografisissa menetelmissä. Jang et al.³¹ käyttivät erikoisvalmistettua kovaa PDMS leimasinta kuvioimaan ohuita SAM-raitoja Pd-kalvolle. SAM:t (Itsejärjestyvät monokerrokset, Self-assembled monolayers) (PAMAM G4 dendrimeeri-liuos) myöhemmin toimivat etsausmaskeina märkäetsaukselle (Fe(III)Cl_3 -liuos). Etsauksen jälkeen SAM-maskit poistettiin ja näyte huuhdeltiin. Tulokseksi ryhmä sai 55 nm paksuisia Pd-viivoja tasaisin välein suurella alalla (kuva 10)



Kuva 10: Pd-raitoja tuotettu käyttämällä μ CP-leimaamalla kuvioituja SAM:ia etsausmaskeina.

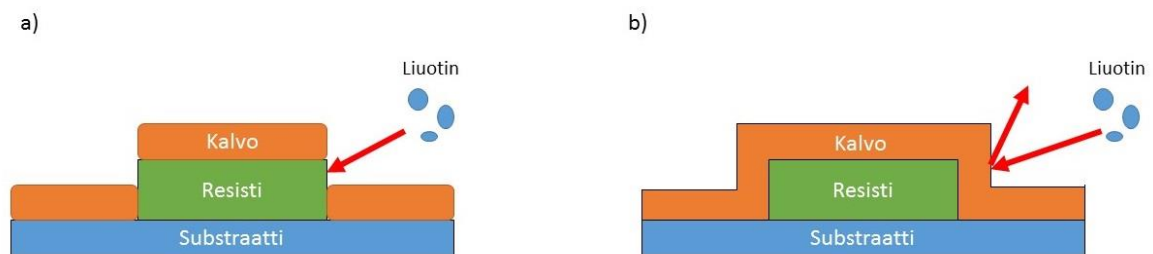
4.2 ALD-kalvojen kuviointi kasvatuksen aikana

Tässä luvussa pohditaan tapoja kuvioda ALD-kalvoja suoraan. Suurin osa työvaiheista on identtisiä perinteisen kuvioinnin kanssa. Käytännössä suurin ero menetelmien välillä on se, että perinteisissä menetelmissä resistikerros levitetään kasvatetun kalvon päälle, kun taas selektiivisessä ALD:ssa kalvo kasvatetaan kuvioidun resistin tai muulla tavalla muokatun pinnan päälle.³² Toinen merkittävä ero on se, että ALD-kalvon kuvioinnissa kalvoa ei tarvitse etsata, koska se kasvatetaan selektiivisesti suoraan haluttuun muotoon. Käytännössä tämä vähentää työvaiheita, mutta rajoittaa sovellettavia prosesseja.^{4, 5}

4.2.1 Lift-off -menetelmä

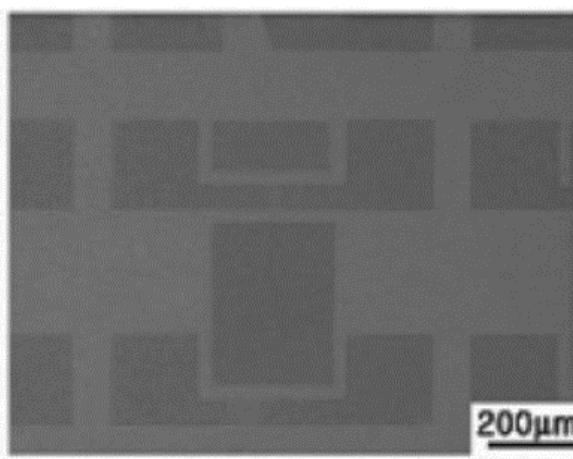
Tässä työssä on erityisesti perehdytty lift-off -maskeihin, jotka voidaan asettaa substraatin päälle ja muotoilla mikro- tai makrokuvioinnilla ennen ALD-kasvatusta. Lift-off -maskina voidaan käyttää mitä tahansa materiaalia, joka voidaan asettaa tiiviisti substraatille, kestää ALD-olosuhteet ja voidaan poistaa kasvatuksen jälkeen mekaanisesti tai kemiallisesti paljastaen sen alta kasvusta vapaan alueen. Yleisimpinä lift-off -materiaaleina käytetään polymeerejä, esimerkiksi PMMA:ta, jotka voidaan liuottaa kasvatuksen jälkeen kalvoa etsaamalla.

Lift-off -menetelmää pystytään soveltamaan ALD-kasvatuksissa, mutta ALD:n ainutlaatuiset ominaisuudet tuottavat sekä positiivisia että negatiivisia vaikutuksia, mitä perinteisten kasvatusmenetelmien kanssa ei kohdata. Yksi positiivisista vaikutuksista on se, että kasvatukset pystytään tekemään verrattain matalissa lämpötiloissa (vrt. CVD). Korkeissa lämpötiloissa polymeeriresistit hajoavat herkästi tai vapauttavat kasvatuksen kannalta haitallisia kaasuja.¹³ Lift-off -maskien kanssa ALD:lle tyyppillinen konformaalisuus voi kuitenkin aiheuttaa ongelmia. Jos kalvo kasvaa yhtenäiseksi polymeerikerroksenkin päälle, se estää liuotinta liuottamasta polymeeriä kalvon alta (kuva 11). Samankaltaista ongelmaa ei ole menetelmillä, jotka tuottavat epäkonformaalisia kalvoja.



Kuva 11: Kuvassa a) kalvo on kasvatettu line-of-sight -menetelmällä, milloin resistin liuottamiseen käytettävät molekyylit pääsevät kontaktiin resistin kanssa. ALD-kalvon tapauksessa (kuva b) liuotin ei pääse enää liuottamaan resistiä, koska konformaalinen kalvo peittää resistiä joka puolelta.

Joitakin lift-off -maskeja on myös mahdollista käyttää useasti, mikä lisää niiden käyttöikää ja laskee yksikkökustannuksia. Park et al.³³ ryhmineen tekivät onnistuneesti useita lift-off -kuviointeja PDMS-maskilla tekniikalla, mitä kutsutaan kevytleimauslitografiaksi (LSL). Menetelmässä valettu PDMS-elastomeerileimasin asetettiin kontaktiin Si(100)-substraatin kanssa, minkä jälkeen näytettä valotettiin UV-valolla. Säteilyn vaikutuksesta PDMS-muodostaa sidoksia substraatin kanssa. Leimasimen poiston jälkeen substraatille on siirtynyt leimasimen kuvio 2 nm korkuisina PDMS-maskeina. TiO₂-kalvo kasvatettiin Ti(OiPr)₄ -H₂O -ALD-prosessilla 150 °C:ssa, minkä jälkeen PDMS etsattiin selektiivisesti kylläisellä NH₄F-vesiliuoksella ja jäänteet huuhdottiin 1 M tertbutyylammoniumfluoridilla THF:ssä. Kyseisellä tekniikalla ryhmä saavutti onnistuneesti laajan kirjon kuviointikokoja sadoista mikrometreistä satoihin nanometreihin. (Kuva 12)



Kuva 12: Kevytleimauslitografialla kuvioitu TiO_2 -kalvo (tumma) Si-substraattilla (vaalea).³³

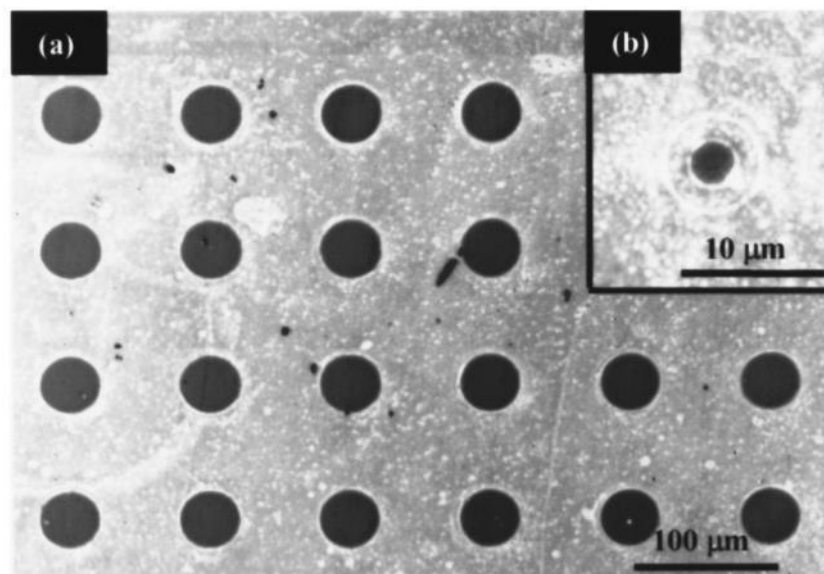
Varsinkin oksidikalvoja kasvattaessa polymeeri lift-off -maskien kanssa kohdataan ongelmia. Polymeerin etsauksen kestävyys kasvaa ALD-kasvatuksen yhteydessä, kun oksidikalvot kasvavat osittain polymeerin sisään ja päälle, mikä hankaloittaa kasvatuksen jälkeistä lift-offia ja rajoittaa resoluutiota.¹⁸ Sinha et al.³⁴ huomasivat kasvattaessaan TiO_2 -kalvoa (TiCl_4 - H_2O -prosessi 160°C :ssa) PMMA-lift-off -maskille, että ohuempat PMMA-kalvot (32, 56 ja 103 nm) olivat hankalampia liuottaa asetoniin kuin paksummat kalvot (180 ja 420 nm) ja vaativat mekaanista pyyhkimistä liuottimen kanssa. Ryhmä epäili ilmiön johtuvan kahdesta tekijästä. Ensinnäkin polymeeri- TiO_2 komposiitin muodostuminen hankaloittaa polymeerin liukenemista. Toiseksi ryhmä epäili lähtöaineiden diffundoituneen ohuempien maskien läpi substraattiin asti. Tästä aiheutuu kaksi ongelmaa: kalvomateriaali muodostaa maskin kanssa komposiitin kiinnittäen sen substraattiin entistä tiukemmin ja samalla kalvoa kasvaa substraatin alueille, joita maskin oli alun perin tarkoitus suojata.

4.2.2 Pinnan passivointi

Selektiivistä ALD:ta voidaan tehdä myös siten, että valitut alueet pinnasta passivoidaan, jolloin kalvo ei kasva näille alueille. Toisin kuin Lift-off -tekniikassa, missä kasvu estetään fyysisesti diffuusioesteellä, pinnan passivointi puolestaan ohjaa kasvua kemiallisesti. Menetelmä perustuu ALD:lle tärkeän pintakemian muokkaamiseen. Yksinkertaisimmillaan pinnan passivointi voidaan tehdä esikäsittelemällä Si-substraatin OH-rikas pinta H-rikkaaksi pinnaksi, mikä aiheuttaa ydintymisviiveen useille prosesseille.³⁵

Suurin osa pinnan passivointiin perustuvista menetelmistä käyttää pinnan kemialliseen muokkaamiseen SAMEja.³⁶ SAMien käyttö ALD-kalvon kuvioinnissa on hyvin samankaltaista kuin mikrokontaktipainamisessa (luku 4.1.4). Ero syntyy kalvon kasvatusvaiheessa, mikä tehdään vasta SAMien muodostuksen jälkeen, milloin SAMien hydrofobiset päät estävät ydintymisen tehokkaasti halutuilta alueilta.^{29, 37}

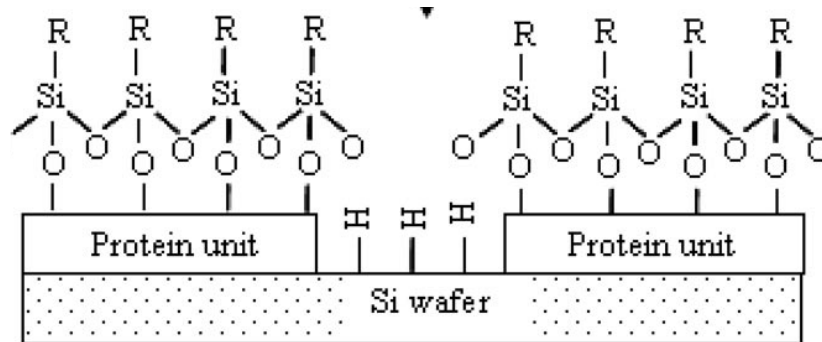
ASALD -sovelluksissa SAMEja on käytetty jo vuodesta 2001 lähtien.³⁶ Yan et al.³⁸ demonstroivat, miten PDMS-elastomeerista valmistetun leimasimen avulla tehtyjä kuvioituja SAMEja pystytään soveltamaan alueelektiivisessä ALD:ssa. PDMS-leimasin kastettiin OTS-liuoksessa ja tuomalla leimasimen pinta kontaktiin substraatin kanssa muodostettiin kuvioitu SAM tuottamaan pinnan passivointi. Substraatille kasvatettiin ZnO-kalvo dietyylisinkki ((C₂H₅)₂Zn, DEZ) -H₂O-prosessilla. Näin kalvoon tuotettiin onnistuneesti 4 ja 40 µm kokoisia kuvioita (kuva 13).



Kuva 13: SEM-kuva Yan et al.³⁸ tekemästä ZnO-ALD-kalvosta, missä kuviointi on tehty pinnan passivoinnilla OTS-SAM käyttäen PDMS-leimasinta. Kuvassa a tummat alueet ovat piitä (40 µm) ja vaaleat ovat ZnO:a. Kuvassa b on myös onnistunut 4 µm kuviointi.

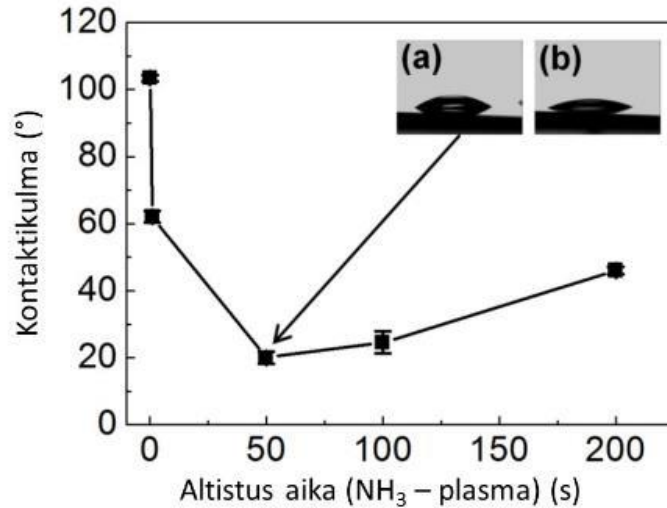
Pinnan passivoinnilla pystytään myös saavuttamaan erittäin korkea resoluutio. Liu et al.³⁹ ovat onnistuneet kasvattamaan HfO₂-kalvoa (Hf[OC(CH₃)₃]₄ -H₂O-prosessi 200 °C:ssa) 9 nm resoluutiolla HF-käsitellylle Si-substraatille käyttäen pinnan passivointiin OTS-SAMja. SAMit muotoiltiin alustamalla ne itsejärjestyvällä S-kerrosproteiinilla (Surface layer, S-layer protein) (kuva 14). Tasaisilla pinnoilla S-kerrosproteiinit järjestyvät 2-D rakenteiksi, missä on 2 - 8 nm huokoisia tasaisin välein.⁴⁰ OTS sitoutui S-kerrosproteiinien OH-ryhmiin ja

muodosti passivointikerroksen. Passivointia seuranneella ALD-kasvatuksella pystyttiin kasvattamaan HfO_2 -kalvo S-kerrosproteiini huokosiin ja saavuttamaan alle 10 nm resoluutio.



Kuva 14: OTS-SAM sitoutuu S-proteiinien OH-ryhmiin passivoiden ne kasvulta. HfO_2 -kalvo kasvaa vain proteiinkerroksen muodostamiin väleihin.³⁹

SAMEja voidaan käyttää vain tietyissä termisissä ALD-prosesseissa, sillä plasma ja otsoni vuorovaikuttavat SAMien kanssa eliminoiden saavutetun pinnan muokkauksen. Lee et al.⁴¹ ryhmineen tutkivat eroja Co-kalvon selektiivisessä kasvatuksessa termisellä ja PEALD-reaktorilla koboltti(II)bis(N,N'-diisopropyyliasetamidinaatto) ($\text{Co}[(\text{iPrAMD})_2]$)- NH_3 -prosessilla. Kuvioimiseen käytettiin OTS:sta muodostettua SAMia. Termisellä ALD-prosessilla Co-metallikalvon selektiivinen kasvattaminen onnistui, mutta PEALD-prosessilla selektiivistä kasvua ei havaittu. Syyksi löydettiin NH_3 -plasman ja OTS:n vuorovaikutuksesta seuraava SAMin hydrofobisuuden katoaminen. Ryhmä huomasi veden kontaktikulman laskevan SAMin päällä 100 °:sta 20 °:seen 50 sekunnin plasma-altistuksen aikana (kuva 15). Hydrofobisuuden häviämisen syynä uskotaan olevan OTS:n hiiliketjujen hajoaminen NH_3 -plasman vaikutuksesta ja C-NH₂-sidosten muodostuminen. Kuvan 13 käyrästä voidaan nähdä miten nopeasti SAMin kontaktikulma pienenee hydrofiilisyyden kasvaessa sen reagoidessa NH_3 -plasman kanssa. 50 sekunnin jälkeen kontaktikulma saavuttaa minimiarvonsa, mutta jo sekunnin jälkeen hydrofobinen SAM muuttaa Si-kiekon pintaa hydrofiilisemmäksi.



Kuva 15: Veden kontaktikulman muutos OTS-SAMin pinnalla NH₃-plasman altistusajan funktiona.³⁹

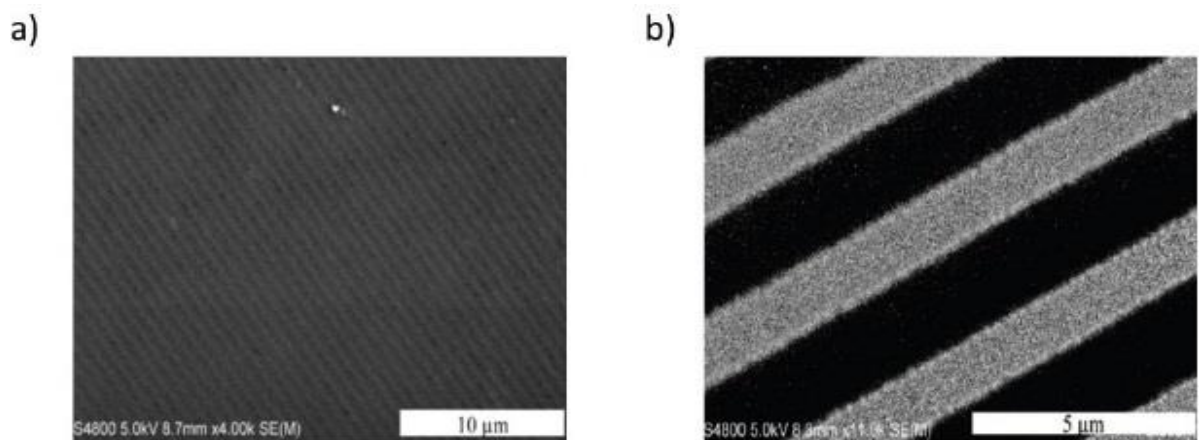
4.2.3 Pinnan aktivointi

Pinnan aktivointia voidaan pitää pinnan passivoinnin vastakohtana. Nimensä mukaan pinnan aktivaation tarkoituksena on aktivoida kalvon kasvua halutulla alueella.¹⁸ Tämän saavuttamiseksi substraatin pinta pitää pystyä selektiivisesti muokkaamaan, jotta lähtöaineiden ydintyminen tulee paljon suotuisammaksi aktivoidulle alueelle. Sen lisäksi, että ydintymisen on oltava suotuista aktivoidulla alueella, onnistunut pinnan aktivaatio vaatii kasvun estymistä muilla alueilla. Tämä onnistuu oikeilla lähtöaine- ja kasvatusolosuhdevalinnoilla, jotka eivät normaalisti tuota kalvoa substraatille. Aktivointia voidaan tehdä muodostamalla substraatille siemenkerros esimerkiksi elektronisuihkukasvatuksella (EBID), mikä muuten ei kelpaa aluevalintaisten sovelluksiin huonon suoritustehonsa ja epäpuhtaan kasvun takia. Siemenkerrokselle ALD on mahdollista niissäkin olosuhteissa, missä kalvo ei kasva muille pinnoille ja täten mahdollistaa kalvon kasvun selektiivisesti vain EBID:n määrittelemille alueille.⁴²

Pinnan aktivaation etuna on EBID:n tarkan resoluution⁴³ lisäksi prosessin nopeus, sillä siihen liittyy vain kaksi työvaihetta – kuvioitun kerroksen kasvatus ja ALD-kalvon kasvatus, sillä kasvatuksen jälkeen ei tarvitse tehdä lift-offia tai etsata mitään.

Aktivaatioalueen pystyy tekemään myös muilla menetelmillä. Färm et al.⁴⁴ tuottivat pehmeällä litografialla aktivaatioalueen, mihin pystyttiin selektiivisesti kasvattamaan

kuvioituja Ru-kalvoja bis(syklopentadienyli)ruteeni (RuCp_2)-ilma -prosessilla 250 °C:ssa. Ru-kalvot ovat 300-500 nm levyisiä yhdensuuntaisia raitoja (kuva 16 a). Pinnan aktivaatio tehtiin useassa vaiheessa. Ensiksi valmistettuja PDMS-leimasimia valotettiin UV-lampun alla 6 h pinnan hydrofobisoimiseksi. Tämän jälkeen leimasimen pinnalle lisättiin tippa 2,5 mM RuCl_3 etanoliliuosta, minkä annettiin vaikuttaa 60 s. Ylimääräinen liuos poistettiin ja leimasinta kuivattiin 5 s paineilmalla. μCP tehtiin asettamalla leimasin kontaktiin substraatin kanssa 15 s:ksi. Substraatti asetettiin valottumaan UV-lampun alle kahdeksi tunniksi, milloin UV-lampun tuottama otsoni hapetti RuCl_3 :n RuO_x :ksi. Muodostunut RuO_x -alustinkerros tarjosi tulevalle ALD-kasvulle ydintymisalustan.

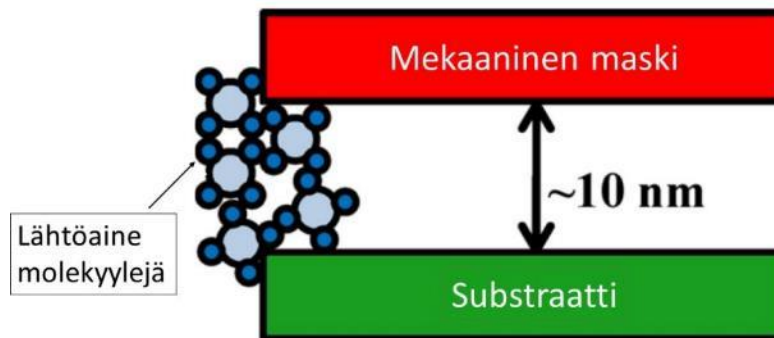


Kuva 16: (a) SEM-kuva μCP -leimaamalla (siemenkerros) kuvioidusta RuO_x -ohutkalvosta. (b) Kuva suuremmalla suurennoksella. Vaaleammat RuO_x -raidat vaihtelevat leveydeltään hieman, mikä johtuu vaihtelevasta leimasimeen kohdistuneesta voimasta, millä μCP -leimaaminen on tehty.⁴⁴

4.2.4 Mekaaniset maskit

Joskus ALD-kalvon kasvua tarvitsee ehkäistä suuremmilta alueilta, kuten substraattien takapuolelta. Joissakin sovelluksissa kalvo mikä kasvaa substraatin tausta puolelle, mikä on useimmissa ALD-sovelluksissa lähes väistämätöntä. Tämä ilmiö kuitenkin aiheuttaa ongelmia oikean puolen kalvon analysoinnissa tai valmistettavan laitteen toiminnassa. Tämän kaltaisia tapauksia ovat esimerkiksi kvanttipisteiden tutkiminen läpivalaisuelektronimikroskoopilla⁴⁵ tai elektroluminesenssinäyttöjen valmistus. ALD-kasvun kuvioiminen suurilta alueilta on mahdollista aikaisemmillä menetelmillä, kuten UV-fotolitografialla tai pinnan passivaatiolla. Nämä menetelmät kuitenkin sisältävät liuostyövaiheita tai saattavat jättää epäpuhtauksia käytetyistä fotoresisteistä substraattiin,

mikä voi aiheuttaa myös ongelmia analysoinnissa. Näiden sijasta makroskooppisissa sovelluksissa voidaan käyttää mekaanista maskia. Mekaanisena maskina voi toimia mikä tahansa inertti kiinteä esine, mikä kestää ALD-olosuhteet ja pystytään asettamaan tarpeeksi tiiviisti substraatille siten, että se estää lähtöaineiden kulun maskin alle (kuva 17).

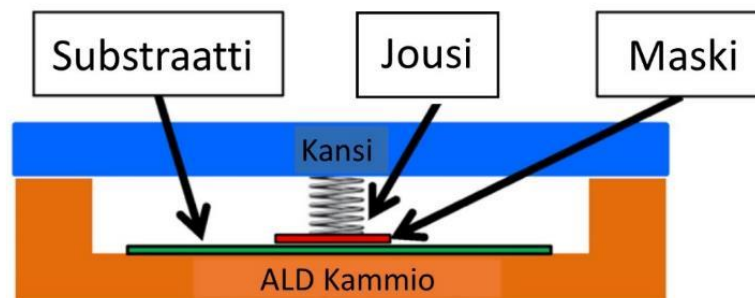


Kuva 17: Kaavakuva mekaanisen maskin toimintaperiaatteesta. Onnistuneeseen kasvun estämiseen vaaditaan, että maskin pinta saadaan tarpeeksi läheiseen kontaktiin substraatin kanssa (noin 10 nm). Kun maskin ja substraatin väli on liian pieni ainakin yhden lähtöaineen diffuusiolle, ydintymistä maskin alle ei voi tapahtua ja kasvu voidaan estää laajoiltakin alueilta.⁴⁶

Mekaanisen maskin etuja ovat kasvun esto laajalta alueelta ja se, että maskia voidaan käyttää useasti (halvat yksikkökustannukset), eikä maski jätä jälkeensä mitään jäänteitä substraatin pintaan. Suurimmat haasteet mekaanisilla maskeilla ovat oikean maskimateriaalin löytäminen sekä maskin saaminen tarpeeksi läheiseen kontaktiin etenkin maskilla suojattavan alueen reunoilta. Mekaaniset maskit eivät myöskään sovellu nanometriluokan tarkkuutta vaativiin sovelluksiin.

Langston et al.⁴⁶ käyttivät mekaanisia maskeja estääkseen ALD-kasvua substraatin takapuolelle. Maskimateriaalina he käyttivät kiillotettuja Si(100)-paloja sekä Cu- ja PTFE-levyjä, mitkä he virittivät tiukasti kiinni substraattiin käyttämällä joustaa maskin ja ALD-reaktorin kannen välissä (kuva 18). Ryhmä testasi maskin toimivuutta PbS ($\text{Pb(thmd)}_2\text{-H}_2\text{S}$) ja Al_2O_3 (TMA- H_2O) -kalvoilla 160 °C:ssa ja ZrO_2 - (tetrakis(dimetyyliamino)zirkonium $\text{Zr}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4\text{-H}_2\text{O}$) ja Pt (trimetyyli(metyylisyklopentadieeni)platina $\text{CpMePtMe}_3\text{-O}_2$) -kalvoilla 250 °C:ssa. Ryhmä päätyi siihen tulokseen, että kiillotettu Si-pala on paras

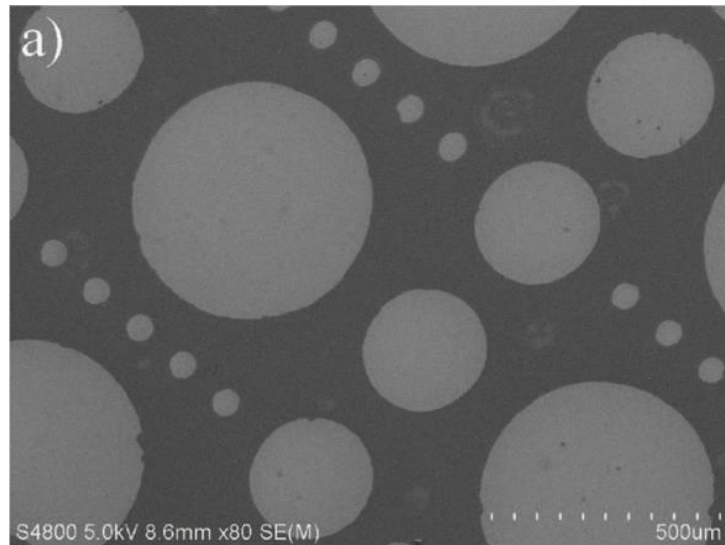
mekaaninen maski. Kuparin ongelma maskimateriaalina oli, että 250 °C oli liian lähellä Cu-maskin myöstölämpötilaa, minkä uskottiin vaikuttavan maskin ominaisuuksiin. PTFE (Teflon®)-maskista irtosi reaktiivisia hiilivety yhdisteitä tuottaen kontaminaatioita. Kasvatuksien jälkeen kaikkien mekaanisten maskien alle oli tunkeutunut jonkin verran kalvoa, mikä todettiin pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (SEM). Si-palan alle oli kalvoa tunkeutunut noin 200 nm matkalle, Cu-maskin alle noin 0,1 - 1 µm ja Teflon®-maskin alle jopa 100 µm. Muuten maskeilla peitetyt alueet olivat kasvusta vapaita.



Kuva 18: Langston et al.⁴⁶ käyttämä viritelmä mekaanisen maskin asettamiseksi tiiviisti substraatin (vihreä) pintaan. Mekaaninen maski (punainen) on painettu kiinni substraattiin jousella, mikä puristuu, kun reaktorin kansi (sininen) suljetaan. Tällä tekniikalla minimoidaan maskin ja substraatin välinen vapaa tila.

5 ALD-kalvojen selektiivinen kasvatus polymeerikalvojen avulla

Polymeerit tarjoavat selektiivisiin ALD-kasvatuksiin kiinnostavan vaihtoehdon. Varsinkin lift-off -resisteinä polymeereillä pystytään tuottamaan mikro- ja makrokoon kuviointeja lähes mille tahansa kalvomateriaalille. Mikroskooppisessa mittakaavassa ohut polymeerikalvo, kuten PMMA tai PVP, kuvioidaan UV-valolla ja varjomaskilla haluttuun muotoon.^{47, 48} Kun näin muotoiltua substraattia käytetään ALD-kasvatuksessa, polymeerillä tehty kuviointi kontrolloi selektiivisesti syntyvän kalvon kasvua ja kuvio siirtyy kalvolle (kuva 19). Tällä menetelmällä voidaan helposti tuottaa mikrometriskaalan kuviointeja.^{47, 48} Kuviointitarkkuuden alarajana on kuitenkin noin 40 nm UV-säteilyn Rayleigh-sironnan vuoksi.²²

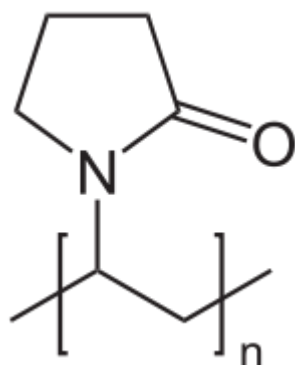


Kuva 19: SEM-kuva iridiumohutkalvosta (vaaleat ympyrät), mikä on selektiivisesti kasvatettu UV-valolla ja varjomaskilla kuvioitua PMMA-maskia käyttäen. Varjomaskilla on tuotettu 50 μm , 250 μm ja 500 μm läpimittaisia alueita, mistä PMMA on hajotettu.⁴⁷

5.1 ALD-kalvojen kuviointiin käytettyjä polymeerejä

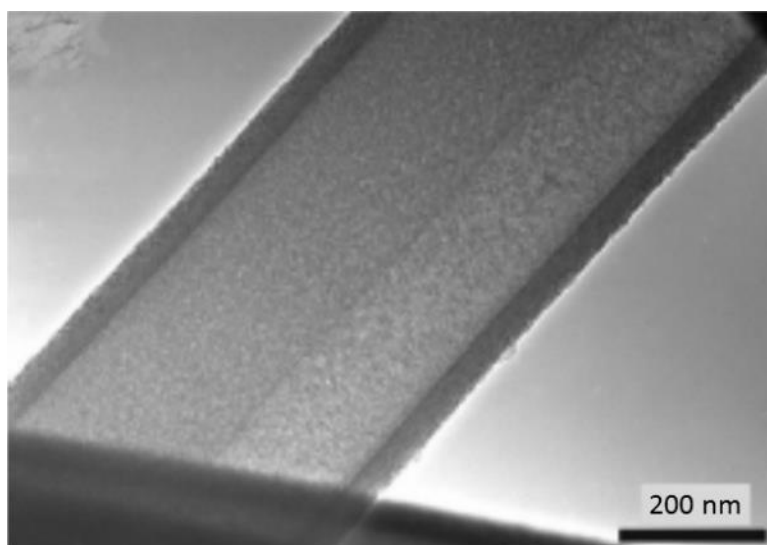
5.1.1 Polyvinyylipyrrolidoni

Polyvinyylipyrrolidoni (PVP) on vesiliukoinen orgaaninen polymeeri. Valkea PVP-jauhe voidaan liuottaa haihtuvaan nesteeseen ja levittää substraatille. Liuottimen haihduttua PVP muodostaa kiinteän läpinäkyvän kalvon. PVP:n toistuvassa osiossa on heteronukleaarinen pyrrolidoni rengas (kuva 20). Molekyylipainosta riippuen (6 000 - 3 000 000 g/mol) PVP:n lasisiirtymälämpötila vaihtelee välillä 130 - 176 °C. PVP:n sulamispiste on >300 °C⁴⁹, mikä on verrattain korkea useihin muihin orgaanisiin polymeereihin, kuten PMMA:han verrattuna (sp. noin 140 °C⁵⁰). Tämä mahdollistaa PVP:n käyttämisen useimmissa ALD-prosesseissa.



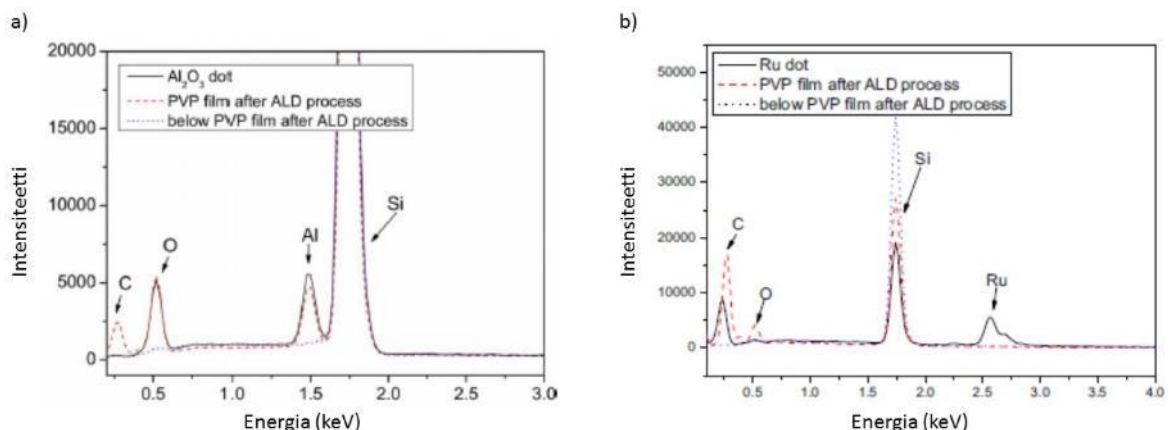
Kuva 20: PVP:n toistuvan osan molekyyli rakenne.

Pyrrolidonin elektronirikas karbonyyliryhmä mahdollistaa lähtöaineiden adsorptiota ja ydintymistä ^{14, 15, 16}, ja näin tarjoaa alustan ALD-kalvon kasvulle. Selektiivisen kasvatuksen kannalta kalvon kasvu resistin päälle ei ole haluttua ja voi helposti johtaa luvussa 4.2.1 keskusteltuun ongelmaan. Sähkökehräämällä PVP-liuoksesta pystytään tekemään PVP-nanokuituja, mitä voidaan käyttää templaatteina ALD-kasvatuksessa. ⁵¹ Nanokuitujen päälle voidaan kasvattaa oksidikalvo, mikä on huomattavasti stabiilimpi kuin PVP-nanokuitu. Kasvatuksen jälkeen kuitu voidaan liuottaa tai polttaa pois korkeassa lämpötilassa ⁵². PVP-kuidun poistamisen jälkeen jäljelle jää oksidikalvosta muodostuva nanoputki (kuva 21). Santala et al. ⁵³ ovat tutkimuksissaan osoittaneet, miten ALD:ta voidaan käyttää PVP-nanokuitujen kanssa nanoputkien valmistamiseksi. Tutkimuksessa näytettiin miten TiO_2 -kalvo pystytään kasvattamaan PVP-kuitujen päälle ja miten tästä ilmassa kuumennuksen jälkeen jää kiteinen TiO_2 nanoputki.



Kuva 21: SEM-kuva PVP-nanokuidusta (sisempi vaaleampi osa), mikä on päällystetty amorfisella TiO_2 -kalvolla (tummempi päällyskerros). ⁵²

PVP:tä voidaan käyttää myös Si-substraateille tehtävissä selektiivisissä ALD-kasvatuksissa. PVP-polymeerikalvo voidaan UV-litografiolla kuvioda PMMA:n tavoin tuottamaan mikrometriluokan kuvioita. Färm et al.⁴⁸ käyttivät UV-valoa ja varjostusmaskia (UV-litografia) hajottamaan selektiivisesti PVP:n ja rakenteen muodostamaan oikean muotoisen passivointikerroksen. Maskia testattiin kasvattamalla ALD-menetelmällä Ir ($\text{Ir}(\text{acac})_3\text{-O}_2$), Pt ($\text{PtMe}_3\text{-O}_2$), Ru ($\text{RuCp}_2\text{-ilma}$), Al_2O_3 (TMA- H_2O) ja ZrO_2 ($\text{ZrCl}_4\text{-H}_2\text{O}$) -kalvoja kuvioidulle Si-substraateille 250 - 300 °C:ssa. Kaikissa tapauksissa passivoidut alueet PVP:n alla olivat vapaita kalvosta ja kalvo oli kasvanut vain halutuille alueille. Metall- ja oksidikalvojen välillä huomattiin selvä ero, miten herkästi kalvot ydintyivät PVP:n päälle. Metallikalvoja kasvattaessa PVP:n päällä ei havaittu kalvon kasvua, kun taas oksidikalvot kasvoivat PVP:n päälle kasvamatta kuitenkaan maskikerroksen läpi substraatille asti (kuva 22). Polymeerin päälle kasvanut ohutkalvo ei kuitenkaan hankaloittanut PVP:n poistamista substraatilta ALD-kasvatuksen jälkeen, mikä takaa toimivan lift-offin useissa ALD-prosesseissa.

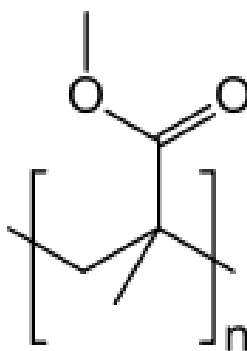


Kuva 22:. Kuvassa a on vertailtu EDX-mittausten tuloksia Al_2O_3 -pisteestä, PVP-maskista kasvatuksen jälkeen ja PVP-maskin alta kasvatuksen jälkeen. Al_2O_3 -kalvoa on havaittavissa PVP:n päällä, mutta PVP:n alta alumiinia ei enää havaittu. Kuvassa b on EDX-spektrit Ru-kalvosta, PVP:n pinnalta Ru-kasvatuksen jälkeen ja PVP-kalvon alta Ru-kasvatuksen jälkeen. PVP:n päällä tai alla ei havaita Ru-kalvoa.⁴⁸

Kovettuessaan PVP mukautuu pinnan muotoihin ja tarttuu tiukasti Si-substraatteihin⁵⁴. Tiukasti pinnan kanssa kontaktissa oleva PVP ei päästä lähtöaineita kulkeutumaan maskin alle, mikä tekee PVP:stä houkuttelevan vaihtoehdon selektiivisiin ALD-sovelluksiin.

5.1.2 Polymetyylimetakrylaatti

Polymetyylimetakrylaatti (PMMA) on orgaaninen polymeeri ja ulkomuodoltaan valkoista jauhetta. PMMA:sta voidaan muodostaa PVP:n tavoin kalvo, milloin se asettuu läpinäkyväksi ja kovaksi muovimaiseksi materiaaliksi, jota usein käytetään särkymättömänä lasin korvikkeena. Se ei liukene veteen, mutta liukenee poolisiin orgaanisiin liuottimiin. Se luokitellaan termoplastiksi, koska sillä on hyvä muovattavuus lämmitettynä. PMMA:n lasisiirtymälämpötila on 110 °C⁵⁵. PMMA:n rakenne on esitetty kuvassa 23.



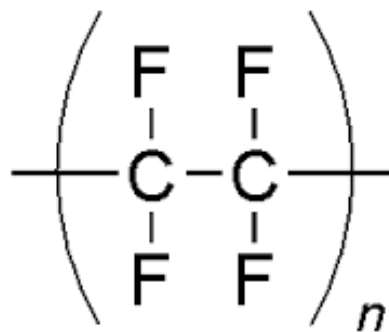
Kuva 23: PMMA:n toistuvan osion molekyyli rakenne.

PMMA:n päälle pystytään kasvattamaan ohutkalvoja ALD-menetelmällä useilla eri prosesseilla.^{14, 56} Lähtöaineiden kemialla on kuitenkin suuri vaikutus. Sinha et al.¹⁶ osoittivat, että TiO₂-kalvoa pystytään kasvattamaan PMMA:n päälle, kun käytetään TiCl₄-vesi -prosessia. Sen sijaan titaanitetraisopropoksidi (Ti(OiPr)₄)-vesi -prosessilla kalvoa PMMA:n päällä ei havaittu. Heidän mukaansa tämä johtuu siitä, että TiCl₄ on kovempi Lewisin happo kuin Ti(OiPr)₄ ja pystyy herkemmin vuorovaikuttamaan PMMA:n karbonyyliryhmien kanssa edesauttaen ydintymistä. Ti(OiPr)₄ on heikompi Lewis happo ja tarvitsee useampia pintaryhmiä adsorboituakseen. Isopropoksidiligandit ovat myös steerisesti vaativampia, mikä hankaloittaa Ti(OiPr)₄:n kulkeutumista PMMA:n pintakerrokseen, missä adsorptio voisi tapahtua. Näiden tekijöiden vuoksi Ti(OiPr)₄:n ydintyminen on hitaampi prosessi, joten kyseisellä prosessilla ei pystytty kasvattamaan TiO₂-kalvoa PMMA:n päälle.

PMMA:n rakenne hajoaa UV-lampulla valotettaessa, mikä on tehnyt PMMA:sta houkuttelevan vaihtoedon UV-fotolitografiaan²¹ ja myöhemmin lohkokopolymeeri-litografiaan⁵⁷⁻⁵⁹.

5.1.3 Polytetrafluoroeteeni

Polytetrafluoroeteeni (PTFE), mikä tunnetaan paremmin DuPontin kauppanimellä Teflon®, on erittäin hydrofobinen polymeeri. PTFE on erittäin stabiili yhdiste, jonka sulamispiste on 327 °C. Polymeeri myös säilyttää ominaisuutensa jopa -268 °C lämpötiloissa.⁶⁰ PTFE koostuu ainoastaan hiilestä ja fluorista (kuva 24). Näiden alkuaineiden elektronegatiivisuusero ($\Delta\chi = 1,5$) on erittäin suuri, mistä aiheutuvat repulsiiviset Londonin dispersiovoimat karkottavat tehokkaasti vesimolekyyliä tehden pinnasta erittäin hydrofobisen (vedenkontaktikulmat välillä 100 - 125°⁶¹). Näin ollen vesiliuokset eivät pysty kastelemaan PTFE:n pintaa.

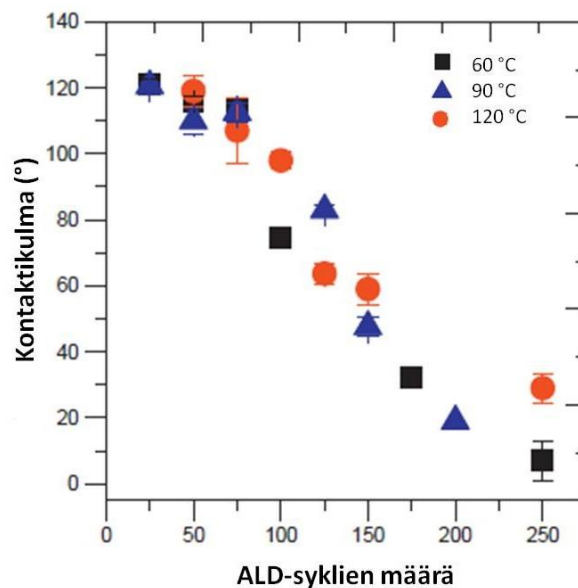


Kuva 24: PTFE:n molekyyilirakenne.

PTFE:n ominaisuuksille on olemassa paljon kaupallisia sovelluksia, mistä tunnetaan parhaiten PTFE-pinnoitettu tahriintumaton Teflon®-paistinpannu. ALD-sovelluksissa PTFE:tä voidaan käyttää aikaisemmin keskustellusti mekaanisena maskia selektiivisessä kasvatuksessa tai substraattina esimerkiksi taipuisiin elektroniikkasovelluksiin⁶², hiilipohjaisiin kondensaattoreihin⁶³ tai polttokennojen katodimateriaaleihin⁶⁴.

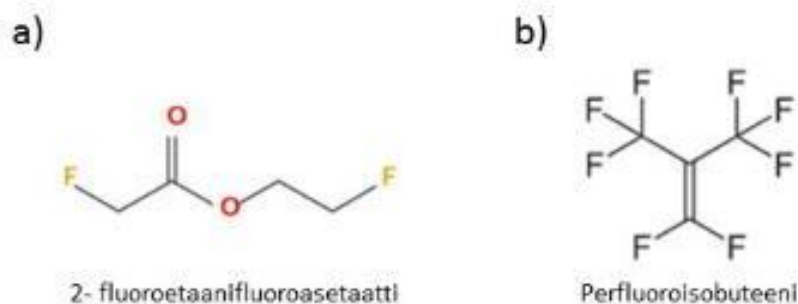
Joissakin sovelluksissa PTFE:n hydrofobisuus tuottaa kuitenkin ongelmia. Koska PTFE:tä pystytään käyttämään substraattina ALD-kasvatuksissa, sen pinnan ominaisuuksia voidaan muuttaa oikealla ohutkalvolla. Halbur et al.⁶⁵ kasvattivat tasaiselle PTFE-substraatille Al₂O₃-kalvoa TMA-vesi -prosessilla 60, 90 ja 120 °C:ssa ja mittasivat pinnoilta veden kontaktikulman 25 syklin välein (kuva 25). Tuloksista nähtiin syklien määrän vaikuttavan lineaarisesti kontaktikulman suuruuteen. Jo noin 17 nm kalvon (kasvunopeus 1,2 - 1,4

Å/sykli) vedenkontaktikulma oli pienentynyt puoleen lähtötasosta. Tutkimuksen kattamalla lämpötilavälillä ei huomattu olevan merkittävää vaikutusta tulokseen.



Kuva 25: Veden kontaktikulma mitattuna PTFE-substraatilta, mihin on kasvatettu 0-250 sykliä (0-35 nm) Al_2O_3 -kalvoa eri lämpötiloissa.

Muokkaamattomana polymeerinä PTFE on kemiallisesti inertti ja sen tiedetään reagoivan vain hyvin harvojen yhdisteiden kanssa, kuten alkalimetallisulien.⁶⁰ Luontaisen inerttiytensä takia PTFE on turvallinen käyttää, eikä se aiheuta nykyisen tietämyksen mukaan terveyshaittoja ihmisille.⁶⁶ Korkeissa lämpötiloissa PTFE:n hajoamisen seurauksena kuitenkin vapautuu fluoriyhdisteitä, mitkä saattavat olla erittäin myrkyllisiä.^{60, 66} Purser⁶⁷ tutki PTFE:n hajoamista putkiuunissa liekittömissä olosuhteissa (non-flaming conditions) lämpötilavälillä 400 - 650 °C. Näissä olosuhteissa syntyy hajoamistuotteita, kuten 2-fluoroetyylifluoroasetaattia ja perfluorobuteenia (kuva 26), mitkä ovat noin 1000 kertaa myrkyllisempiä kuin puun yleisimmät palamistuotteet ja kymmenen kertaa myrkyllisempiä kuin fosfiini.



Kuva 26: PTFE:n kaksi myrkyllisintä hajoamistuotetta:⁶⁷ a) 2-fluoroetaanifluoroasetaatti, $LC_{50} = 0,015 \text{ mg l}^{-1}$. b) perfluoroisobuteeni, $LC_{50} = 0,047 \text{ mg l}^{-1}$. Vertailuksi fosfiinin LC_{50} on välillä $0.1\text{--}1.0 \text{ mg l}^{-1}$.

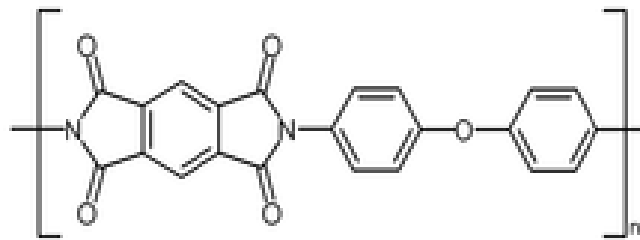
PTFE-nanopartikkeleita käytetään myös useasti lisäaineina muissa materiaaleissa muokkaamaan niiden ominaisuuksia. Lisäämällä PTFE-nanopartikkeleita voidaan parantaa materiaalien kestävyttä⁶⁸, vähentää pintojen välistä kitkaa ja voiteluaineiden kulumista.^{69, 70} Vaikka PTFE:lla on erinomaiset voiteluominaisuudet, sitä ei itsessään pidetä erityisen hyvänä voiteluaineena. Hankauksen seurauksena PTFE kuluu nopeasti ja sen rakennetta pitää tukea lisäaineilla. Seoksella saavutetaan ominaisuudet, mitkä ovat paremmat puhtaaseen polymeeriin verrattuna. Khoddamzadeh et al.⁷¹ tutkivat millä seossuhteella PTFE-komposiitin ominaisuudet ovat parhaimmillaan liukulaakeriksi ja tulivat lopputulokseen, että paras tulos saadaan, kun PTFE:ta, T-401® kobolttimetalliseosta ja pronssijauhetta sekoitetaan suhteissa 40/15/45. Tämän materiaalin kovuus, vetolujuus, kulumisen- ja korroosionkesto ja kitka olivat parhaimmillaan.

5.1.4 Kapton® -polyimidi

Polyoksodifenyyliipyromelliitti-imidi tunnetaan paremmin DuPontin kauppanimellä Kapton®. Materiaalia käytetään yleisesti kiinteänä orgaanisena eristeenä pienikokoisissa sensoreissa ja muissa elektronisissa sovelluksissa.⁷² Kapton® -polyimidistä voidaan valmistaa myös erittäin ohuita kalvoja, minkä vuoksi sitä käytetään substraattina esimerkiksi taipuvassa elektroniikassa. Kapton® -polyimidi säilyttää ominaisuutensa erittäin suurella lämpötilavälillä ($-269 - 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$)⁷³. Näiden ominaisuuksien ansiosta Kapton® -polyimidiä käytetään elektroniikassa, jonka on määrä kestää äärimmäisiä olosuhteita, kuten ulkoavaruudessa. Yksi Kapton® -polyimidin vahvuuksista on matala uloskaasutusnopeus.⁷⁴ Tämän ansiosta se on yhteensopiva alhaisen paineen kanssa.

Matala uloskaasutusnopeus tekee siitä myös kiinnostavan vaihtoehdon ALD-kasvun passivointimateriaaliksi.

Kapton® -polyimidi valmistetaan korkeassa lämpötilassa pyromelliittihappoanhydridin (1,2,4,5-bentseenitetrakarboksylihappoanhydridi) ja 4,4-oksodifenyyliamiinin kondensaatioreaktiolla, minkä tuotteena on kuvan 27 Kapton® -polyimidi.



Kuva 27: Kapton® -polyimidin toistuvan osan rakennekaava.

Kirjallisuudesta löytyy myös esimerkkejä siitä, että Kapton® -polyimidiä voidaan käyttää substraattina ALD-kalvoille. Groner et al.⁷⁵ kasvattivat Al₂O₃- ALD-kalvon Kapton® -polyimidisubstraatille tutkiessaan ohuita kaasujendiffuusioesteitä OLED-laitteisiin. 1 - 23 nm paksuiset Al₂O₃-kalvot kasvatettiin TMA-vesi -prosessilla 100 - 175 °C:ssa. Kasvatettu kalvo vähensi vesihöyryn diffuusiota kolmella kertaluokalla (water vapour transmission rate, WVTR), mikä testattiin seuraamalla radioleimatun (tritium, ³H) veden siirtymistä kalvon läpi. Ohutkalvot, mitkä suojaavat elektroniikkaa ympäristöltä, ovat erityisen tärkeitä tavoiteltaessa kestäviä taipuvia virtapiirejä.

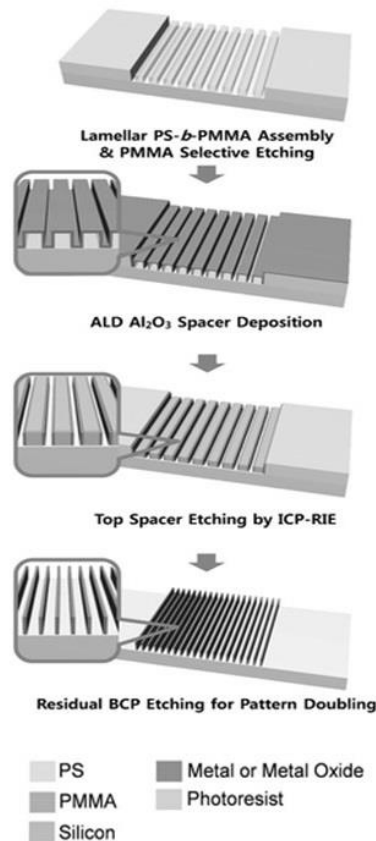
6 ALD-kalvojen käyttö litografiassa

ALD tarjoaa perinteisiin kuviointimenetelmiin uusia vaihtoehtoja. Nämä menetelmät käyttävät ALD:n ainutlaatuisia ominaisuuksia kiertämään perinteisten menetelmien ongelmia resoluutiossa, resistin ominaisuuksissa tai kolmiulotteisten rakenteiden valmistuksessa.

6.1 Lohkokopolymeerilitografia

Lohkokopolymeerilitografialla voidaan saavuttaa pienimpiä ja tarkimpia kuviointeja ohutkalvojen kasvatuksessa ^{57-59, 76}. Menetelmän perustana on kahdesta tai useammasta eri polymeeristä, joiden fysikaaliset ominaisuudet eroavat toisistaan, syntetisoitu lohkokopolymeeri. Lohkokopolymeeristä muokataan polymeerimaski, minkä lohkot järjestyvät itsestään säännöllisiksi rakenteiksi koostumuksensa perusteella (luku 6.4). Polymeeri altistetaan UV-säteilylle, mikä hajottaa toisen polymeerin muodostamat alueet. Kun hajonneet alueet huuhdellaan pois, jää polymeerikalvolle erittäin yksityiskohtainen kuviointi.

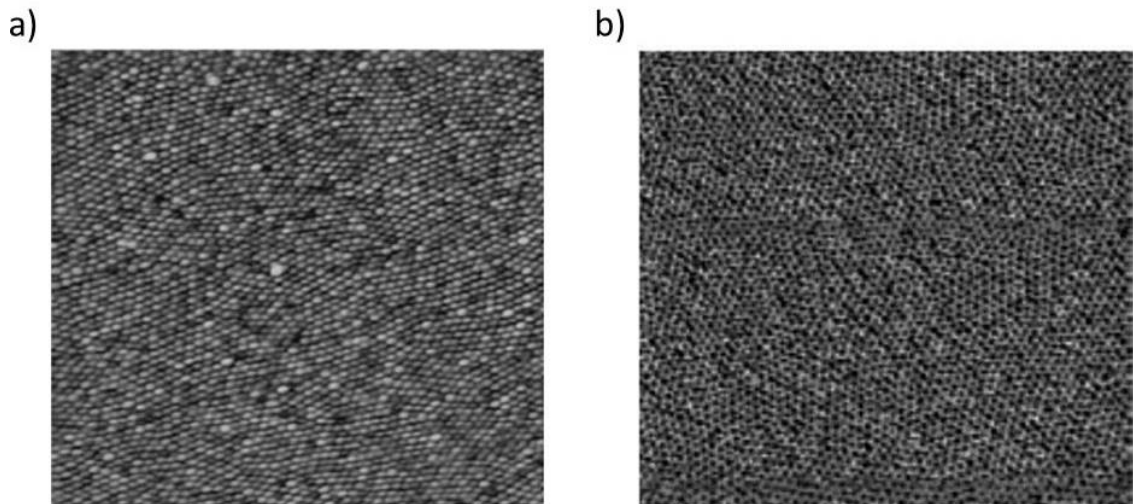
Moon et al.⁵⁷ ovat onnistuneet ALD-avusteisella lohkokopolymeerin kuvion monistuksella saavuttamaan 5 nm kokoisia kuviointeja. Ryhmä on PS-b-PMMA lohkokopolymeerilitografialla tuottanut PS nanokuvioita (kuva 28), minkä päälle on kasvatettu ohut 5 nm Al₂O₃-kalvo TMA-H₂O -prosessilla 130 °C:ssa. Urien päältä oksidikalvo etsatiin ICP-RIE -menetelmällä (inductively coupled plasma-reactive ion etching), mikä paljasti kalvon alta alkuperäisen PS polymeerin. Nämä polymeerit poistettiin O₂-RIE -etsauksella ja kuumentamalla hajoamispisteeseen (thermal calcination). Työvaiheiden jälkeen jäljelle jäivät pystysuorat 5 nm leveät Al₂O₃-seinämät.



Kuva 28: Al₂O₃-välikkeiden valmistus PS-*b*-PMMA lohkokopolymeerien avulla. Ensimmäisessä vaiheessa substraatille levitetään lamelleiksi itsestään järjestävä polymeerikerros. PMMA-lamellien liukoisuutta muutetaan UV-valolla, mikä jättää PS-lohkot koskemattomiksi. Toisessa vaiheessa polymeerin päälle kasvatetaan Al₂O₃-kalvo ALD-reaktorissa. Kalvoa etsataan anisotrooppisesti ICP-RIE:n avulla, mikä poistaa horisontaalisesti kasvaneet kalvot polymeerin päältä ja jättää jäljelle pystysuorat Al₂O₃-välikkeet. Etsauksen jälkeen paljastuneet PS-lohkot poistetaan O₂-plasmalla. tuotteeseen saadaan vertikaalisia Al₂O₃-välikkeitä, mihin on siirretty PS-lohkojen muoto. Kuvioinnin resoluution voi olla jopa 5 nm.⁵⁷

Lohkokopolymeerilitografialla pystytään tuottamaan ohuiden viivojen lisäksi muitakin kuvioita polymeerilohkojen laskostumisen ansiosta. Esimerkiksi nanopisteitä pystytään kuvioimaan suurella tarkkuudella etsausmaskeiksi. Tallegas et al.⁵⁹ tekivät PS-*b*-PMMA-lohkokopolymeereillä, missä on 30 massa-% PMMA:ta, Al₂O₃-etsausmaskin 10 nm kuviointitarkkuudella. Polymeeri levitettiin 1 massa-% tolueeniliuoksena Si-substraatille ja kuumennettiin tyhjiössä 170 °C:ssa kaksi vuorokautta, jolloin polymeerien lohkot asettuivat itsestään sylinteri-rakenteiksi (kuva 29 a), joko pinnan suuntaisesti tai pintaa vasten, riippuen pinnan OH-ryhmien määrästä. Seuraavassa vaiheessa PMMA-lohkot hajotettiin selektiivisesti UV-valolla, jolloin PS-lohkot sitoutuivat toisiinsa entistä tiukemmin ja muuttuvat liukenemattomaksi jäätikkaan, millä PMMA huuhdeltiin pois ⁵⁹. Huuhtelun jälkeen polymeerikalvoon muodostui kuvan 29 b mukainen kuviointi. Resistiä voidaan nyt

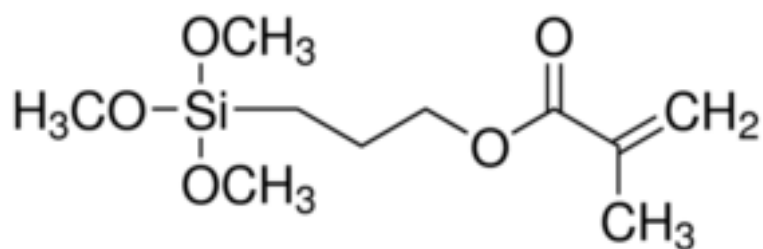
käyttää Al_2O_3 -ALD-kalvon kasvatukseen ja poistaa loputkin polymeerilohkot. Näin voidaan tuottaa etsausmaski, millä pystytään etsaamaan alle 10 nm leveitä nanopylväitä substraattiin.



Kuva 29: PS-b-PMMA -lohkokopolymeeri litografialla tehty templaatti. Kuvassa A on ehjä PS-b-PMMA lohkokopolymeeri.

Kuvan B resistiä on poistettu PMMA lohkot. Kuvassa nähdään PMMA-lohkoista jääneitä sylinterimäisiä aukkoja. ^{59, 76}

Selektiiviseen ALD:hen käytettävän polymeerimaskin tulee täyttää useita ehtoja. Hyvän polymeerimaskin tulee kestää vaativia olosuhteita ALD-reaktorissa ja polymeerin kemian tulee olla yhteensopiva käytettävien lähtöaineiden kanssa ^{15, 16}. Maskin tulee myös olla tarpeeksi stabiili, jotta alhaisessa paineessa tai korkeassa lämpötilassa polymeeri ei hajoa ja uloskaasuta, mikä saattaisi häiritä kasvua. Polymeerillä tulee myös olla hyvä adheesio substraattiin. Huomioon on otettava myös ALD:n erinomainen konformaalisuus. Jos polymeerin adheesio substraattiin ei ole tarpeeksi hyvä, lähtöaineet pystyvät tunkeutumaan polymeerimaskin alle muodostaen ohuen kalvon. Varsinkin orgaanisten polymeerien ja oksidipintojen, kuten PE ja SiO_2 välissä saattaa olla tarpeen käyttää alustinkerrosta, kuten trimetoksisilylpropyylietakrylaattia (TMSM) (kuva 30), millä on hyvä adheesio kumpaankin. ⁷⁷

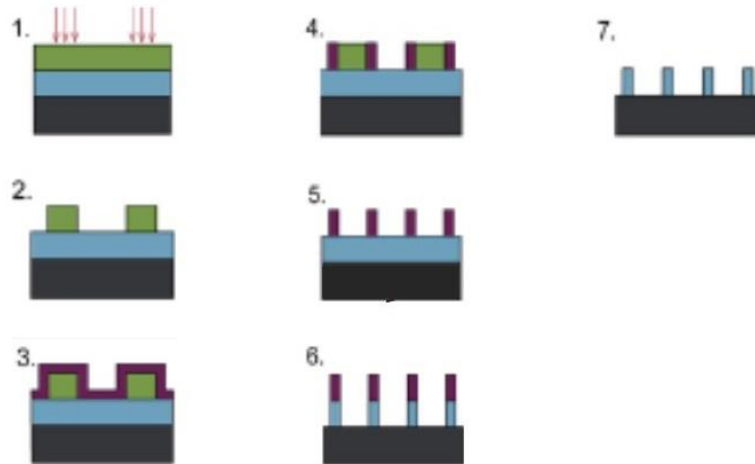


Kuva 30: TMSM:n rakennekaava.

Lähtöaineiden kemia tulee taas tärkeäksi polymeeriä ja polymeerikalvon paksuutta valittaessa. Koska ALD-menetelmällä kasvatettava kalvo ydintyy ja kasvaa myös polymeerin pinnan alla, on tärkeää valita maskin paksuus siten, että kalvo ei kasva polymeerin läpi kuvioitavaan substraattiin.^{15,16}

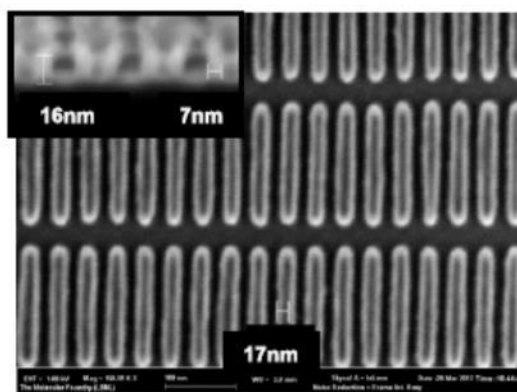
6.2 Kaksoiskuviointi

Kaksoiskuvioinnilla (Spacer defined double patterning, SDDP) pystytään parantamaan UV- tai elektronisuihkulitografian resoluutiota hyödyntämällä ALD:n konformaalista kasvua ja tarkkaa paksuuden kontrollointia. Resoluutio pystytään kaksinkertaistamaan kasvattamalla ohut ALD-kalvo perinteisellä menetelmällä kuvioidun resistin päälle. ALD-kasvulle ominaiseen tapaan kalvo kasvaa yhtä paksuna kaikille pinnoille (kuva 31). Kun näytteelle tehdään anisotrooppinen etsaus (RIE) horisontaalisen ALD-kalvon poistamiseksi ja hävitetään paljastuneet resistit, jäljelle jää kuvioidun resistin seinämille kasvaneet vertikaaliset ALD-kalvot eli välikkeet (spacer). Näin syntyneessä kuviossa välikkeiden tiheys on kaksinkertaistunut.⁷⁸



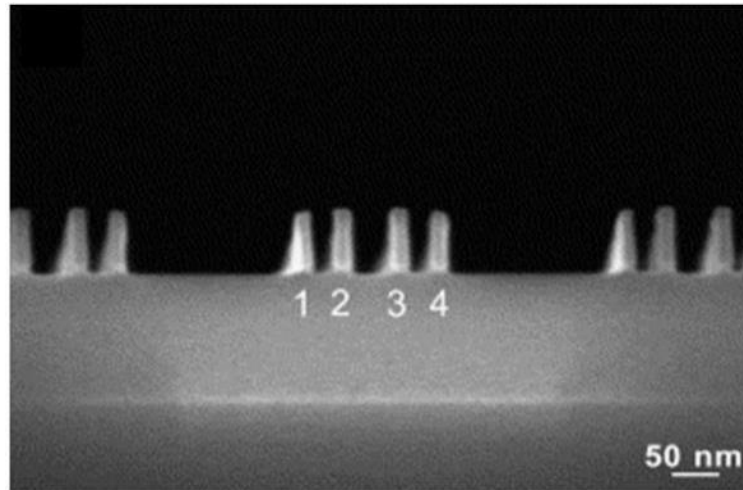
Kuva 31: Kaksoiskuviointi aloitetaan valottamalla (1) ja kehittämällä fotoresisti (vihreä) (2). Fotoresistin päälle kasvatetaan ALD:lla konformaalinen kalvo (violetti) (3). Näytettä etsataan anisotrooppisella RIE-etsauksella (4). Loput resistikerroksesta etsataan vahingoittamatta ALD-kalvoa (välikkeitä) (5). Suojaamattomat kalvon (sininen) osat etsataan pois (6). Viimeiseksi välikkeet poistetaan, minkä alta paljastuu kuvioitu kalvo (7).

Koska ALD-kasvatus voidaan tehdä verrattain matalissa lämpötiloissa, resistikerroksina pystytään käyttämään yleisiä ja halpoja polymeerejä, kuten PMMA:a tai PVP:a, joiden lasisiirtymälämpötilat ovat liian matalia muille kalvon kasvatusmenetelmille, kuten fysikaaliselle kaasufaasikasvatukselle (PVD). Tästä syystä useita työvaiheita voidaan eliminoida, koska kestävämpää kovaa maskia (hard mask) ei tarvita prosessissa. Tällöin kyse on suorasta kaksoiskuvioinnista (D-SDDP) (kuva 31) Dhuey et al.⁷⁹ valmistivat onnistuneesti D-SDDP -menetelmällä ja Al_2O_3 -oksidikalvolla alle 10 nm levyisiä kuviointeja (kuva 32). Kuviointi tehtiin negatiivisesti kuvioimalla PMMA-kalvoon elektronisuihkulitografialla 10 - 15 nm levyisiä resistipalikoita. Resistien päälle kasvatettiin Al_2O_3 -oksidikalvo TMA- H_2O - prosessilla huoneenlämmössä resistin mahdollisen kutistumisen estämiseksi. Anisotrooppisen etsauksen (HBr/BCl_3 -plasma) jälkeen PMMA-resisti poistettiin kuumentamalla näytettä 500 °C:ssa 30 min. Al_2O_3 -välikkeiden leveydeksi muodostui 7 nm.



Kuva 32: SEM-kuva PMMA-lohkosten avulla kasvatetuista Al_2O_3 -väliskeistä.⁷⁹

Resoluutiota pystytään parantamaan entisestään, kun toistetaan väliskeiden muodostus kasvattamalla uudet väliskeet edellisten päälle (Kuva 33). Tällöin kyseessä on neloskuviointi (Spacer Defined Quadruple Patterning, SDQP). Tämän seurauksena resoluutio kaksinkertaistuu uudestaan. Väliskeet on kuitenkin kasvatettava eri materiaaleista kuin edelliset, jotta aiemmat väliskeet voidaan lopuksi etsata selektiivisesti pois. Degroote et al.⁸⁰ ovat käyttäneet SDQP-menetelmää valmistukseen alle 20 nm kuviointeja Si-substraatille. Ryhmä kuvioidi UV-litografialla (193 nm) 77 nm SiGe-resistin, minkä päälle kasvatettiin SiN-välikekerros RTCVD-tekniikalla. Väliskeiden valmistuttua SiGe poistettiin NH_3/H_2O_2 -vesiliuoksella 65 °C:ssa. SiN-välikeiden päälle kasvatettiin SiO_2 -väliskeet tetraetyyliortosilikaatista (TEOS) LPCVD-tekniikalla. Kasvatuksen jälkeen tehtiin anisotrooppinen etsaus ja nitridin kuivaetsaus (RIE). Substraatin etsaamisen jälkeen SiO_2 -väliskeet poistettiin 0,3 % - HF-liuoksella. Tuloksena oli yhdensuuntaisia alle 20 nm levyisiä uria (kuva 33). Tässä tutkimuksessa käytettiin ALD:n sijasta eri CVD-tekniikoita, mutta sama lopputulos olisi voitu saavuttaa myös ALD:lla.



Kuva 33: Neloiskuvioinnilla (SDQP) valmistettuja välikkeitä. Numeroidut pylväät ovat Si-pylväitä, joiden väli on alle 20 nm.⁸⁰

6.3 Resistin muokkaus

Yksi tapa tehostaa perinteisiä kuviointitekniikoita ALD:lla on resistikerroksen muokkaaminen. Perinteisten litografioiden resisteksi kelpaa vain harva materiaali kovien vaatimusten vuoksi. Resistikerroksen tulee olla tarpeeksi ohut, että se ei sorru kapillaarivoimien vaikutuksesta valmistuksen jälkeisen kuivumisen aikana, mutta kerroksen on oltava tarpeeksi paksu ja vahva kestääkseen kuvioimiseen vaadittava etsaus¹⁸. Näistä syistä tarvitaan usein erillinen kovamaski (hardmask), mille resistin kuviointi on siirrettävä. Tätä kovamaskia sitten käytetään varsinaisessa etsauksessa. Kuvioinnin siirtäminen tuottaa lisää työvaiheita jo ennestään monimutkaiseen prosessiin, mikä lisää tuotannon kustannuksia ja valmistusaikaa.

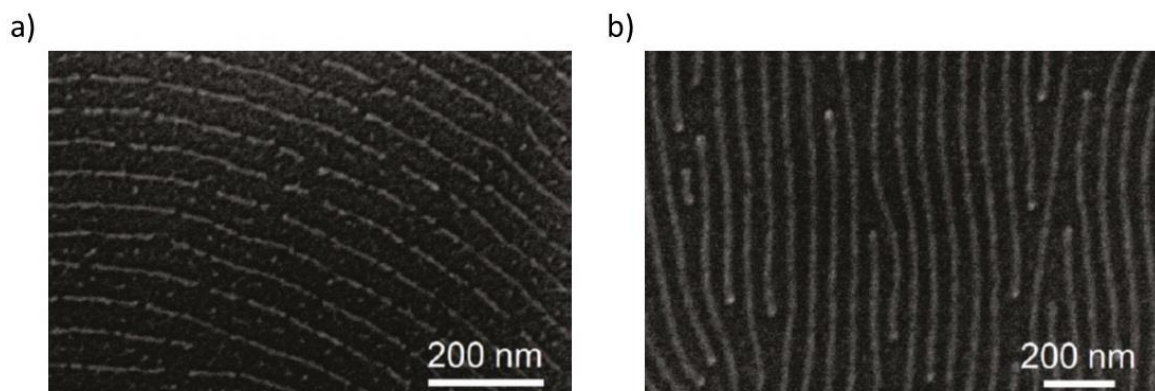
Etenkin polymeeriresistien kanssa suorituskykyä pystytään merkittävästi parantamaan ALD:n avulla.⁸¹ Polymeerien kemiallisia ominaisuuksia voidaan muokata kasvattamalla polymeeriresistin sisään ohut kalvo, esimerkiksi Al_2O_3 , mikä lisää polymeerin etsauksen kestävyyttä. Vahvemman resistin ansiosta kovamaskia ei välttämättä tarvita ja resistikerroksesta voidaan tehdä ohuempi ja resoluutiota parantaa entisestään. Tätä kutsutaan vaiheittaiseksi tunkeutumissynteesiksi (Sequential Infiltration Synthesis, SIS).

Kun polymeeriresistikerrosta muokataan SIS-menetelmällä käyttäen ALD-kasvatettua ohutkalvoa, muokataan polymeerin kemialla. ALD:n konformaalisuus on eduksi polymeerien muokkaamisessa polymeerien huokoisen rakenteen vuoksi ja ALD:ssa käytetty suhteellisen

matala kasvatuslämpötila mahdollistaa useiden polymeerien käytön. Silti SIS:ä suunniteltaessa on otettava huomioon pidentynyt aika, mikä lähtöaineilla kuluu polymeerin sisään tunkeutumiseen. Tämän johdosta pulssi- ja huuhteluaikoja on pidennettävä reilusti lähtöaineiden täydellisen läpäisyn varmistamiseksi.⁸²

SIS-menetelmää voidaan käyttää muihinkin sovelluksiin. Liang et al.⁸³ ovat käyttäneet erittäin huokoisen (85 % huokoisuus) poly(styreeni-divinyylibentseenin) kanssa SIS:ä muokataksaan polymeeristä bioyhteensopivan ohuella Al_2O_3 -kerroksella (TMA- H_2O - prosessi huoneenlämpötilassa). Polymeerin huokokset onnistuttiin peittämään kokonaan tasapaksulla oksidikalvolla. Tutkimuksessa havaittiin, että lähtöainepulssin on oltava ainakin 40 sekunnin pituinen huokosten pintojen täydellisen saturaation saavuttamiseksi.

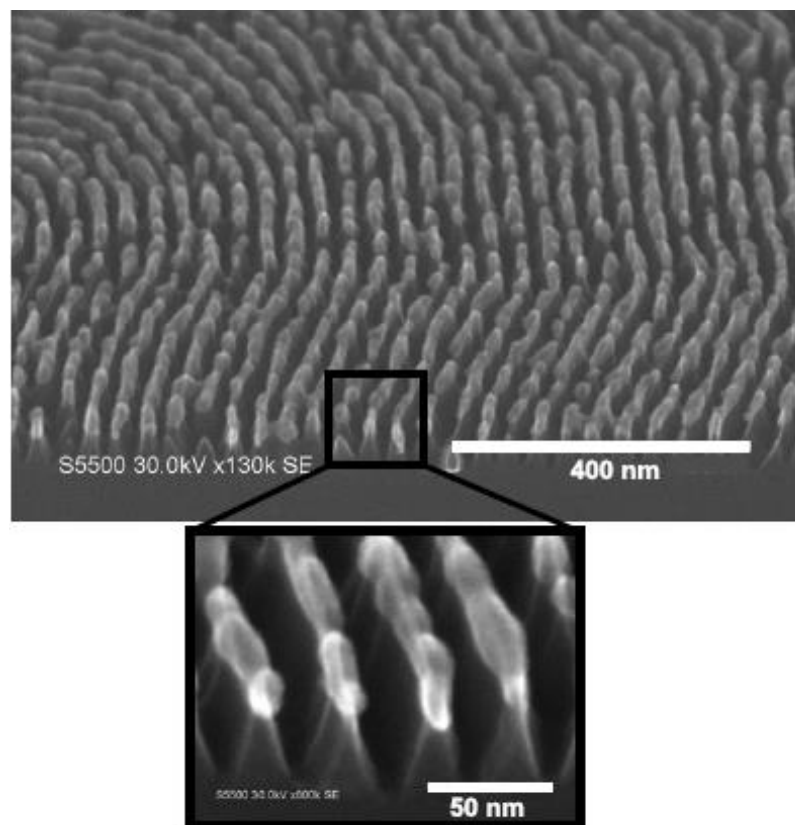
SIS:ä käyttämällä pystytään myös muokkaamaan polymeeriresististä kasvualusta epäorgaanisille kalvomateriaaleille, jolla muuten olisi hankaluuksia ydintyä polymeerisubstraatille. Kun tämä yhdistetään lohkokopolymeerilitografiaan, entistä useampaa kalvoa pystytään selektiivisesti kasvattamaan nanomittakaavassa. Peng et al.⁸⁴ demonstroivat, miten PS-b-PMMA -lohkokopolymeerin PMMA-lohkojen muokkaaminen SIS:llä mahdollisti SiO_2 , ZnO ja W -kalvojen selektiivisen kasvatuksen. Polymeeriresistit valmistettiin levittämällä polymeeri-liuosta (tolueenissa) Si-substraatille ja kuumentamalla kaksi tuntia inertissä (Ar) ympäristössä. SIS tehtiin ALD-reaktorissa altistamalla polymeeri 1-2:lle TMA pulssille (60-400 s) 85-125 °C:ssa, milloin TMA tunkeutuessaan polymeeriresistiin reagoi vain PMMA:n karbonyyliryhmien kanssa (kuva 34 a). Absorboitunut TMA muuttaa PMMA-lohkojen pintakemiaa suotuisammaksi SiO_2 (tri(tert-pentoksi)silanoli), ZnO (DEZ - H_2O) ja W (WF_6 - Si_2H_6) -kalvojen kasvulle. Kasvatuksen jälkeen lohkokopolymeeri -templaatti poistettiin joko kuumentamalla näytettä ilmassa 400 °C:ssa 12 h ajan tai O_2 -plasmalla. Polymeerien poistamisen jälkeen substraatilta otetuista FESEM-kuvista oli nähtävissä PMMA-lohkoja seuraavaa kalvon kasvua (kuva 34). Joissain tapauksissa kasvanut kalvo oli paksumpi kuin PMMA-lohkot. Tämän arvioitiin johtuvan PMMA-lohkoista uloskasvaneesta kalvosta, koska röntgenfotoelektroni-mittaukset eivät havainneet alumiinia PS-lohkojen alueella. Tulokset todistivat kalvon kasvavan vain Al-katalysoimana ja että TMA ei ydintynyt PS-lohkoihin.



Kuva 34: a) SEM-kuva, josta nähdään jo yhden TMA-H₂O SIS-syklin jälkeen lohkokopolymeeri-resistin PMMA-lohkojen muotoista vaaleampia Al₂O₃-raitoja. b) Yhden TMA-H₂O SIS- ja kolmen DEZ-H₂O -syklin jälkeen nähdään edelleen selektiivisesti kasvanutta vaaleaa ZnO-kalvoa.⁸⁴

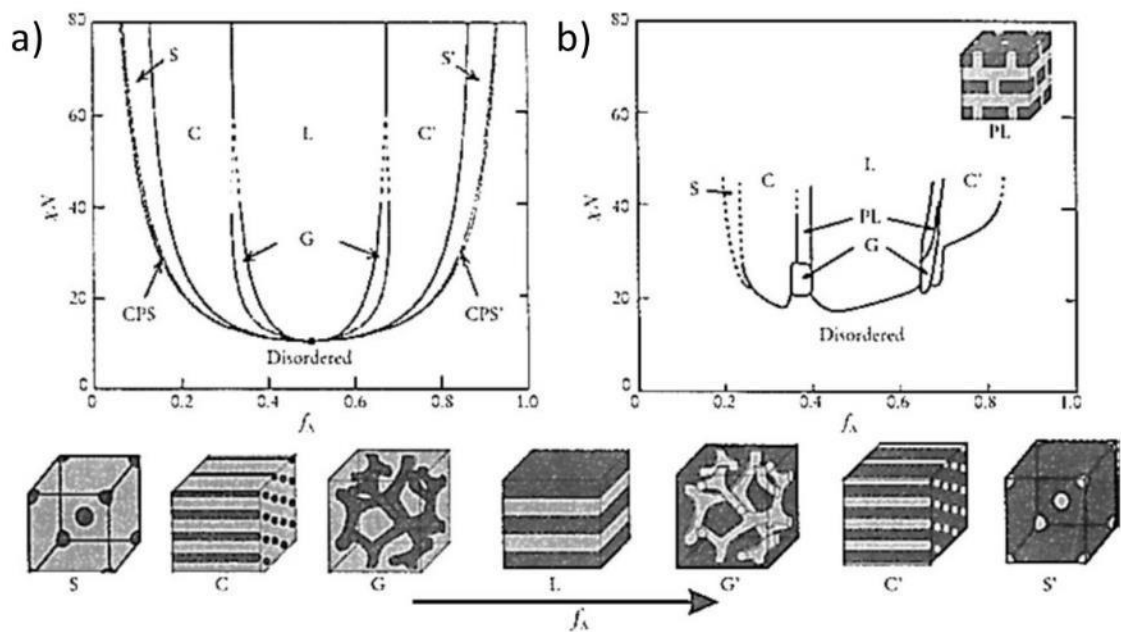
6.4 Selektiivisesti kasvatettu ALD-kalvo etsausmaskina

ALD-kalvoja pystytään myös käyttämään kovamaskina substraattia etsattaessa. Kovamaski on tarpeellinen silloin, kun kuvioimiseen käytettävä polymeeriresisti ei ole yhteensopiva käytetyn etsausmenetelmän kanssa. Polymeeriresisti on kuitenkin tarpeellinen kovamaskin kuvioimiseen. Hyvä resoluutio saadaan, kun käytetään lohkokopolymeerejä. Kuvioidun polymeeriresistin päälle voidaan kasvattaa kalvo, esimerkiksi Al₂O₃, milloin kalvo kasvaa polymeeristä vapaille alueille. Gay et al.⁸⁵ käyttivät PS-b-PMMA -lohkokopolymeeriä valmistaessaan Al₂O₃ -kovamaskia Si-substraatin etsausta varten. Al₂O₃ -kalvo kasvatettiin 150 °C:ssa TMA - H₂O -prosessilla PS-lohkojen muodostamiin väleihin. Kasvatuksen jälkeen PS-lohkot etsattiin O₂-plasmalla, milloin jäljelle jäi alkuperäisen PMMA-lohkojen muotoja seuraava Al₂O₃-ohutkalvo. Kovamaskin muodostuksen jälkeen Si-substraattia etsattiin HBr/Cl₂/O₂-plasmalla ja tuotteeseen saatiin Si-nanopilareita (kuva 35).



Kuva 35: SEM-kuva Si-nanopilareista, jotka on valmistettu etsaamalla Si-substraattia $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ -plasmalla käyttämällä apuna lohkokopolymeerilitografiolla muotoiltuja Al_2O_3 -nanopisteitä. Suurennetusta kuvasta Al_2O_3 -nanopisteet näkyvät selvästi vaaleampina huippuina.⁸⁵

Lohkokopolymeerimaskin kuviointia pystytään muuttamaan pintaa esikäsitlemällä, esimerkiksi pinnan OH-ryhmiä lisäämällä pirahna-liuoksella ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ suhteessa 3:1), jolloin sylinterien suunta pinnan suhteen muuttuu⁵⁹. Kuviointin mahdollistavien lohkojen syntymiseen vaikuttavat merkittävästi lohkokopolymeerin komponentit ja miten ne vuorovaikuttavat keskenään. Vuorovaikutuksia voidaan muokata esimerkiksi lisäämällä osaan komponenteista alkyyliketjuja. Polymeerilohkojen muotoa pystytään muuttamaan säätelemällä komponenttien suhdetta sekä optimoimalla polymerointiastetta. Tällöin saadaan aikaan monia erilaisia orientaatioita ja maski voidaan näin kuvioda sovellukseen sopivaksi (kuva 36).⁷⁶



Kuva 36: Faasidiagrammista pystytään ennustamaan polymeerikerroksen morfologia, kun tunnetaan komponenttien suhteet. kuvassa a on esitetty mallinnettu ja kuvassa b kokeellinen faasidiagrammi poly(styreeni-b-isopreeni):lle. Faasidiagrammien alla olevat kuvat kuvastavat lohkokopolymeerin suurpiirteistä morfologiaa. Komponentin A osuus kasvaa oikealle päin edetessä.⁸⁶

7 Yhteenveto

Ohutkalvojen kuvioinnin merkitys on viime vuosikymmenien aikana noussut tärkeään rooliin teollisuuden aloilla, mitkä vaikuttavat suuresti ihmisten jokapäiväiseen elämään. Polymeerejä on käytetty ohutkalvojen kuvioimiseen kauan ennen ALD:n yleistymistä kasvatusmenetelmänä. Niitä on käytetty esimerkiksi fotoresisteinä litografisissa menetelmissä, joissa kasvatetusta kalvosta poistetaan osia kuvioinnin yhteydessä. ALD:n ainutlaatuiset ominaisuudet ovat kuitenkin tuoneet lisää vaihtoehtoja polymeerien käytölle alueselektiivisissä sovelluksissa tai itse substraattina.

Polymeerien rakenne ja pinta eroavat huomattavasti yleisemmin käytetyistä substraateista, minkä vuoksi ALD-kalvon kasvu polymeerisubstraateille on olennaisesti erilaista verrattuna esimerkiksi Si-substraattiin. Siinä missä Si-substraatin pinta on rakenteeltaan tiivis ja tasainen, polymeerisubstraatin pinta on väljä ja huokoinen. Huokoisuus myös vaikuttaa ALD-kalvon kasvuun, varsinkin ydintymisvaiheeseen. Polymeerit substraatteina tai alueselektiivisissä sovelluksissa eivät aiemmin ole olleet yhtä yleisesti käytettyjä kuin nykyään, koska muut menetelmät kuten CVD tai PVD vaativat substraatin lämmittämistä korkeisiin lämpötiloihin, mitä orgaaniset polymeerit eivät kestä. ALD mahdollistaa kasvatuksen matalammissa lämpötiloissa ja pystyy hyötymään polymeerisubstraattien monipuolisemmasta kemiasta, mikä on kasvattanut polymeerien suosiota selektiivistä kasvatusta vaativissa sovelluksissa. Tämä työ keskittyy polymeerimateriaaleihin, jotka pystyvät passivoimaan substraatin pintaa ALD-kalvon kasvulta makroskooppisella alueella.

Ohutkalvojen kuvioimisessa on pitkään keskitytty pääosin menetelmien resoluution kasvattamiseen ja sitä kautta tarkempiin kuviointeihin. Tähän kehityksen suuntaan on vaikuttanut elektroniikkateollisuuden kasvavat tarpeet pienemmistä komponenteista. Perinteisesti ohutkalvoja on kuvioitu litografisin menetelmin. Litografiset menetelmät koostuvat kuitenkin monesta aikaa kuluttavasta työvaiheesta ja ne voivat olla joillekin materiaaleille vaativia, esimerkiksi märkäetsaus ei sovellu MEMS:ien valmistukseen sen jälkeen, kun niiden liikkuvat osat on vapautettu. Näihin ongelmiin on haettu ratkaisua alueselektiivisestä ALD:sta. Polymeerien avulla ALD-kalvo pystytään kuvioimaan jo kasvatuksen aikana passivoimalla pintoja ja näin ohjaamalla kasvua. Polymeereillä

passivoitaessa fyysisesti estetään lähtöaineiden pääsy passivoidulle alueelle siten, että polymeeri joko sitoo ne itseensä tai hylkii niitä. Polymeerejä hyödyntävien selektiivisten ALD-sovellusten käyttö ei myöskään tarkoita, että tarvitsisi tinkiä menetelmien tarkkuudesta. Menetelmillä kuten lohkokopolymeerilitografiolla ja siihen liittyvällä resistin muokkaamisella tai pinnan passivoimisella itsestään järjestyvillä molekyyli- tai polymeerikerroksilla (kuten S-kerrosproteineilla), voidaan saavuttaa kuviointeja alle 10 nm resoluutiolla.

Polymeerien kanssa alueselektiivisiä ALD-kasvatuksia voidaan tehdä myös makroskooppisessa mittakaavassa. Kohteita, jotka vaativat suurien alueiden passivoimista, ovat esimerkiksi komponenttien kontaktointialueet ja substraattien taustapuolet, minne ALD konformaalisuutensa ansiosta helposti tunkeutuu. Jos nämä pystytään suojaamaan jo kasvatuksen aikana, vältetään kalvojen poistamiseen tarvittavilta seuraavilta työvaiheilta, mikä teollisuuden mittakaavassa tarkoittaa kustannustehokkaampia prosesseja. Tätä tehokkuutta pystytään parantamaan entisestään kehittämällä paremmin kyseisen kalvon kasvun kemiaan yhteensopivia polymeerimateriaaleja.

Kokeellinen osuus

8 Kokeelliset menetelmät

8.1 Passivointimateriaalien valmistus

Paikanpäällä tehdyt polymeerimaskit (PVP, PMMA ja PDMS, sekä niiden PTFE komposiittimateriaalit) valmistettiin kaupallisesti saatavista polymeeri-tuotteista. Polymeerimaskit asetettiin substraatin pinnalle kohtaan, joka haluttiin pitää vapaana ALD-kalvosta. Toisin kuin SAMit, polymeerikalvot eivät muodosta yhtä vahvoja sidoksia substraatin kanssa. Sen sijaan ne muodostavat substraatin pinnalle kalvon, mikä mukautuu tarkasti pinnan muotoihin ja sitoutuu tiiviisti ja tiukasti kiinni substraattiin.⁵⁴ Tämä riittää estämään lähtöaineiden diffuusion maskin alle ja mahdollistaa ALD-kalvon lift-offin. Lift-off pystytään tekemään liuottamalla polymeerimaski sopivaan liuottimeen, mikä ei vahingoita tai reagoi kasvatetun kalvon kanssa.

Kaupalliset tuotteet, jotka olivat valmiiksi käyttökelpoisessa muodossa (Kapton® -polyimidi, Parafilm® ja huopakynä), asetettiin substraatille kukin omalla tavallaan. Kuten polymeerimaskien kanssa, kaupalliset tuotteet asetettiin passivoitavaan kohtaan substraatilla. Asettamis- ja poistamistavat vaihtelivat kuitenkin tuotteittain ja ne esitellään yksityiskohtaisesti myöhemmänä.

8.1.1 PVP

PVP valmistettiin kaupallisesti saatavilla olevasta valmiista PVP:stä ($M_w = 1\,300\,000$, Sigma-Aldrich), joka liuotettiin etanoliin (Etax A, puhtaus 96,1 %). Kaikissa kokeissa käytetyissä PVP-etanoliliuoksissa PVP:n massapitoisuus oli 10 massa-%. Osaan PVP-liuoksista lisättiin 0,1 - 4 massa-% PTFE-jauhetta (FLUO HT®, Micro Powders Inc.). PTFE:n on tarkoitus muodostaa komposiittimateriaali PVP:n kanssa ja näin muuttaa polymeerimaskin fyysisiä ominaisuuksia, kuten hydrofobisuutta ja lämmönkestävyyttä. Sekoitettuna PTFE-jauhe dispergoitui polymeeriliuokseen hyvin ja muodosti samean ja homogeenisen kolloidiliuoksen. Jos liuoksen antoi seisoa yli 12 h, PTFE-hiukkaset painuivat pohjaan ja jäljelle jäi kirkas PVP-liuos.

PVP ja PTFE punnittiin vaa'alla 20 ml näyteastiaan, minkä jälkeen lisättiin etanolia, kunnes haluttu tilavuus ja massa saavutettiin. Liuokseen lisättiin magneettisekoittaja, jolla polymeeriliuosta sekoitettiin vähintään 16 h ennen Si(100)-substraatille levittämistä.

Polymeerimaski valettiin substraatille pipetillä joko vapaalla kädellä muotoillen tai aikaisemmin asetettua Parafilm®-muottia käyttäen. Maskeista muotoiltiin suorakulmioita, joiden koko oli noin 3 x 2 cm ja korkeus alle 1 mm. Maskien annettiin seistä vetokaapissa vähintään tunnin ajan, jotta liuotin haihtuisi ja polymeerimaski kovettuisi muotoonsa. Tämän jälkeen mahdollinen muotti poistettiin. Parafilmin® avulla muotoillut maskit pestiin kevyesti hankaamalla heptaanissa kostutetulla KimTech® -paperilla tai vanupuikolla Parafilm® -jäämien poistamiseksi. Vapaalla kädellä muotoiltujen maskien substraatteja ei tarvinnut pestä. Substraattia lämmitettiin vielä huoneenlämmössä kuumalevyllä 100 °C:ssa 5 minuuttia mahdollisten liuotinjäämien poistamiseksi. Substraatti siirrettiin kuumana ALD-reaktoriin, missä kalvon kasvatus tapahtui.

Kasvatuksen jälkeen PVP/PTFE-komposiittimaski liuotettiin substraatilta pitämällä näytettä ionivaihdetussa vedessä ultraäänikylvyssä 30 min. Lopuksi mahdolliset maskin jäännökset poistettiin hankaamalla kevyesti etanoli-vesiliuoksella kostutetulla KimTech®-paperilla ja huuhtomalla hankauksen jälkeen vuorotellen vedellä ja etanolilla.

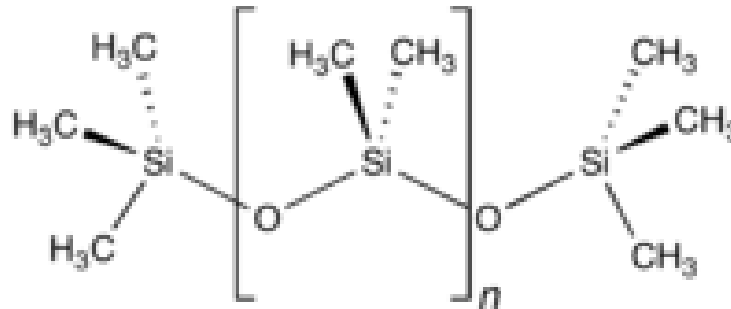
8.1.2 PMMA

PMMA-polymeerimaskit valmistettiin kaupallisesti saatavilla olevasta PMMA:sta ($M_w = 996\,00\text{ Da}$, Aldrich), mitä liuotettiin tolueeniin siten, että PMMA:n pitoisuus oli 2 massa-%. Myös PMMA:n tapauksessa valmistettiin PTFE-komposiitteja, joissa PTFE-pitoisuus koko liuoksesta oli 0,1 - 2 massa-%. PTFE-partikkelit muodostivat samanlaisen samean kolloidiliuoksen kuin PVP:n kanssa, mutta painuivat liuoksen pohjalle huomattavasti nopeammin, sillä 2 massa-% PMMA-liuos on vähemmän viskoosia kuin 10 massa-% PVP-liuos. Muuten PMMA:n kanssa noudatettiin samoja työvaiheita kuin PVP-maskien kanssa (luku 7.1.1).

8.1.3 Polydimetyylisiloksaani

Polydimetyylisiloksaani (PDMS) on organosilikaatteihin kuuluva silikonijohdannainen. Tämä läpikuultava elastomeeri on myrkytön, käyttölämpötilassaan inertti, eikä se syty

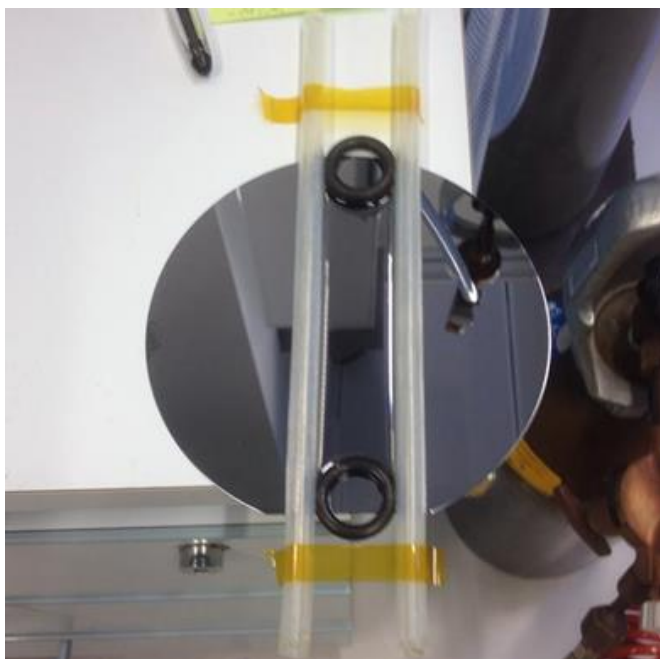
helposti. PDMS:n ominaisuudet tekevät siitä myös kaupallisesti käytetyimmän silikoni-elastomeerin. PDMS:n käyttölämpötilaväli sallii monipuolisen käytön välillä -45 - 200 °C ⁸⁷. Elastomeerin molekyyliarakenteen toistuva osa koostuu siloksaaniketjusta (Si-O-Si) ja piin metyyli substituentteista (kuva 37)



Kuva 37: PDMS:n toistuvan osan molekyyli rakenne.

Molekyyli ketjujen välisten metyyli substituenttien vuorovaikutusten ansiosta PDMS-polymeerimassa pitää hyvin muotonsa käyttölämpötilassaan. Tämä mahdollistaa saman PDMS-maskin käytön useissa lift-offeissa kohtuullisella toistavuudella.

PDMS valmistettiin kaupallisesta Dow Corning SlyGard 184 Silicone Elastomer -tuotteesta. PDMS-elastomeeri valmistettiin kahdesta komponentista – perus- ja katalyyttikomponentista. Molemmat komponentit punnittiin tarkasti ja sekoitettiin dekantterilasissa suhteessa 10:1. Hunajamaisen seoksen annettiin seistä huoneilmassa 30 minuuttia ilmakuplien poistamiseksi. Ilmakuplien poistuttua seos valettiin muottiin Si(100)-kiekon päälle (kuva 38) ja sen annettiin kovettua 15 minuuttia huoneilmassa, minkä jälkeen kovettamista jatkettiin 45 min 80 °C:ssa ilmanpaineessa. Kovettumisen jälkeen PDMS-elastomeeri poistettiin muotista partaveitsellä Si-kiekon pintaa myöten. Irrotetusta elastomeerista leikattiin pienempiä paloja, joita käytettiin kasvatuksissa maskeina.



Kuva 38: Muotti, jossa PDMS-elastomeeri kovetettiin lopulliseen muotoonsa. Kovettunut elastomeeri leikeltiin vielä pienemmiksi palasiksi tutkimusta varten materiaalin säästämiseksi.

Samalla tavalla valmistettiin kolme rinnakkaisnäytettä, jotka sisälsivät PTFE-jauhetta 1, 2 ja 5 massa-%. PTFE-jauhe sekoittui erinomaisesti PDMS:n joukkoon muodostaen samean homogeenisen seoksen. Seoksen sameus lisääntyi PTFE:n massapitoisuuden kasvaessa. Lopputuotteen elastisuuteen PTFE:n lisäys ei merkittävästi vaikuttanut.

Leikattu PDMS-maski asetettiin Si(100)-substraatille varovasti pinseteillä ja painamalla se tiukasti kontaktiin substraatin kanssa toisella PDMS-elastomeeripalalla. Erityistä huomiota kiinnitettiin maskin alle jäävien ilmakuplien valamiseen, jotta nämä eivät uloskaasuttaisi ALD-reaktorissa ja avasi lähtöaineille reitin maskin alle.

Elastisuutensa takia samaa PDMS-maskia pystyttiin käyttämään useammassa kasvatuksessa ilman, että sen laatu tai maskiominaisuudet kärsivät. PDMS-maski pystyttiin poistamaan substraatin pinnalta varsin vaivattomasti pinseteillä ja asettamaan välittömästi uudelle substraatille ilman esikäsitteilyä. Jos maskin alle jäi ilmaa kasvatuksen ajaksi, maskia ei pystynyt käyttämään uudestaan lopputuloksen kärsimättä.

8.1.4 Kapton® -polyimidi

Kapton® -polyimidiä käytettiin tässä tutkimuksessa passivointimateriaalina 3M:n valmistamana teippinä, jonka kaupp nimi on "Low Static Polyimide Film Tape" (kuva 39). Teippi oli leveydeltään 12,7 mm (0.5 tuumaa) ja kiinnittyi silikonipohjaisella liimalla. Tuotteen valmistajan ilmoittama käyttölämpötilaväli teipille on -73 - 260 °C.



Kuva 39: Low Static Polyimide Film Tape, eli Kapton® -teippi.

Pinnan passivointi tehtiin liimaamalla teippi valittuun kohtaan. Asettaminen tehtiin erittäin varovasti, jotta välttyttäisiin teipin alle mahdollisesti jääviltä ilmakuplilta, samasta syystä kuin PDMS-maskien kanssa.

Kasvatuksen jälkeinen teipin poisto onnistui lähes aina ilman ongelmia yksinkertaisesti irrottamalla teippi varovasti ensin pinseteillä ja sitten sormilla. Muista passivointimateriaaleista poiketen Kapton®-teipistä jäi silmin havaittavia jäämiä silikonipohjaista liimaa, mikä jätti pinnan teipin alta tahmaiseksi. Liima pystyttiin kuitenkin poistamaan substraatilta liuottamalla IPA:lla ja kevyellä mekaanisella hankauksella.

8.1.5 Parafilm M®

Tutkimuksessa käytettiin maskimateriaalina myös kaupallista Parafilm M®-laboratoriotiivistekalvoa. Alun perin Parafilm®:iä käytettiin polymeerimaskien (PVP ja PMMA) muotoiluun käytettävänä muottina, kunnes sillä itselläänkin havaittiin olevan mahdollisesti passivointiominaisuuksia. Parafilm koostuu seoksesta erimittaisia

olefiinivahoja, mutta valmistaja ei halua ilmoittaa sen tarkkaa rakennetta. Maskin asettaminen oli helppoa ja yksinkertaista. Parafilm leikattiin oikean kokoiseksi ja poistettiin muovisuojaikalvosta, minkä jälkeen kalvo asetettiin halutulle kohdalle Si(100)-substraatille. Kuten PDMS:n tapauksessa, ilmakuplien välttämiseen kiinnitettiin erityisen paljon huomiota, joten kalvoa asetettaessa sen omaa muovisuojaikalvoa käytettiin painamaan Parafilm tiukasti kontaktiin substraatin kanssa.

Vaikka kasvatuksen aikana Parafilmin suositeltu käyttölämpötila (68 °C) ylittyy ja kalvo menettää rakenteellisen eheydensä ja muuttuu erittäin viskoosiksi nesteeksi, se ei kuitenkaan kutistu ja se tarttuu entistä tiiviimmin substraatin pintaan. Kasvatuksen jälkeen jäähdyttyään maski pystytään poistamaan kohtuullisen helposti pinsettien avulla. Koska maskin ominaisuudet (luultavasti olefiinien seossuhde) muuttuvat kasvatuksen aikana, maskia ei ole mahdollista käyttää uudelleen.

8.1.6 Huopakynä

Mahdolliseksi passivointimateriaaliksi testattiin myös mustan huopakynän (Stabilo® OHPen Universal Permanent, kuva 40) jälkeä. Passivointikerroksen luominen tehtiin värittämällä passivoitava alue mahdollisimman tarkasti huopakynällä.



Kuva 40: Stabilo® OHPen Universal Permanent -huopakynä.

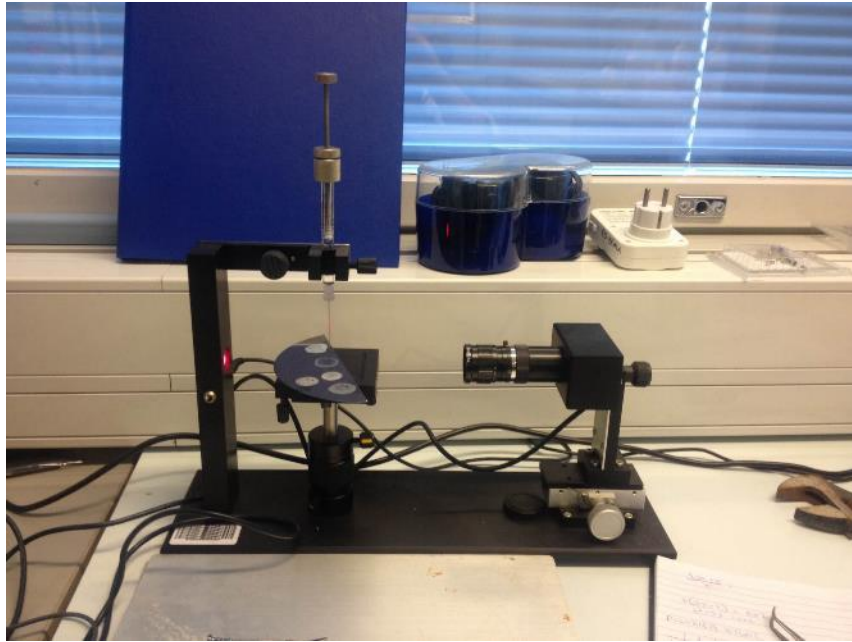
Huopakynän jälki koostui pigmentistä, huopahartsista ja alkoholipohjaisesta liuottimesta. Näistä komponenteista liuotin ei osallistu passivointiin, sillä se haihtuu nopeasti matalassa paineessa ja korkeassa lämpötilassa, mitä ALD-kalvojen kasvatukseen käytettiin. Tutkimuksessa käytetyn huopakynän muste ei tarttunut substraattiin erityisen hyvin, mutta pieniä alueita pystyttiin passivoimaan suhteellisen helposti.

Kasvatuksen jälkeen passivointikerros poistettiin liuottamalla etanolilla ja kevyellä mekaanisella hankaamisella. Poistamisen jälkeen maskista ei jäänyt silmin havaittavia epäpuhtauksia.

8.2 Passivointimateriaalien analysointi

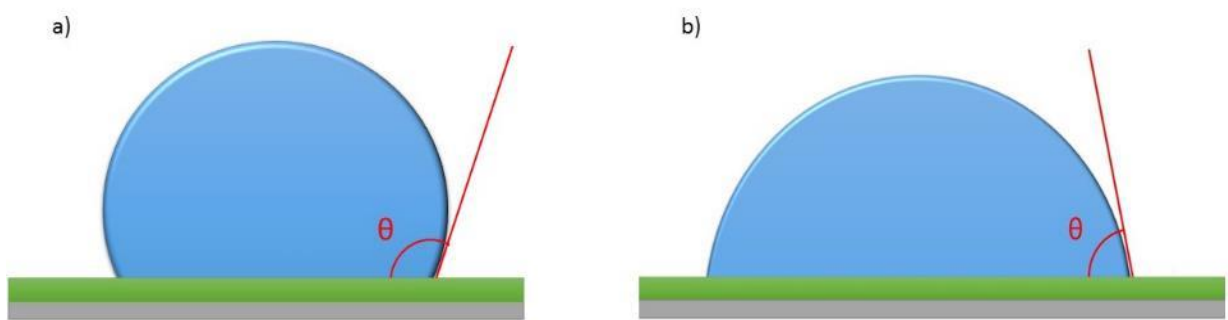
8.2.1 Kontaktikulmamittaukset

PTFE:n lisäyksestä seuraavaa kohonnutta hydrofobisuutta analysoitiin CAM100-kontaktikulmamittarilla. Kontaktikulmamittarissa näyte (polymeerikalvo Si(100)-substraatilla) asetetaan näytepöydälle, joka on samalla tasolla kameran kanssa (kuva 41).



Kuva 41: CAM100-kontaktikulmamittari. Näytepöydällä on puolikas Si(100)-kiekko, jonka päällä ovat tutkittavat polymeerikalvot.

Polymeerin päälle asetetaan vesipisara laitteen ruiskusta, mikä on täytetty ionivaihdetulla vedellä. Pisan tilavuus on noin 6 μl . Kameralla otetaan pisarasta kuva, mihin laitteen ohjelma mallintaa kontaktikulmat pisan oikealle ja vasemmalle puolelle. (kuva 42)



Kuva 42: Kuvissa a ja b havainnollistetaan, mistä kontaktikulma mitataan ja miten polymeeripinnan (vihreä) hydrofobisuus vaikuttaa kontaktikulman suuruuteen. Kuvassa a kontaktikulma on yli 90° pinnan hydrofobisuuden vuoksi. Kuvan b polymeeripinnan kontaktikulma on pienempi kuin kuvan a, eli se on hydrofiilisempi.

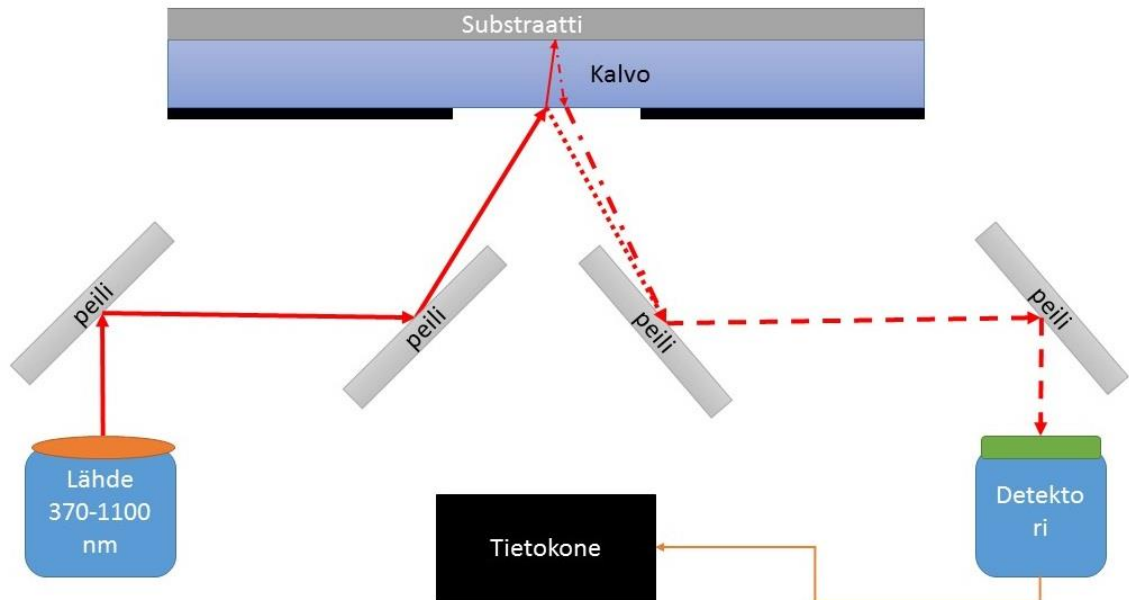
Pisarasta otettiin 3 kuvaa sekunnin välein. Veden haihtumisen välttämiseksi kuvat otettiin mahdollisimman nopeasti pisaran asettamisen jälkeen. Jokaisesta näytteestä otettiin kolme kolmen kuvan sarjaa ja tuloksista laskettiin keskiarvo. Joidenkin PVP-kalvojen kohdalla käytettiin vain 1 -2 kuvaa, koska PVP liukenee veteen nopeasti, mikä aiheutti suuren hajonnan ensimmäisen ja kolmannen kuvan välille.

8.3 ALD-kalvojen analysointi

8.3.1 UV/Vis-spektrofotometri

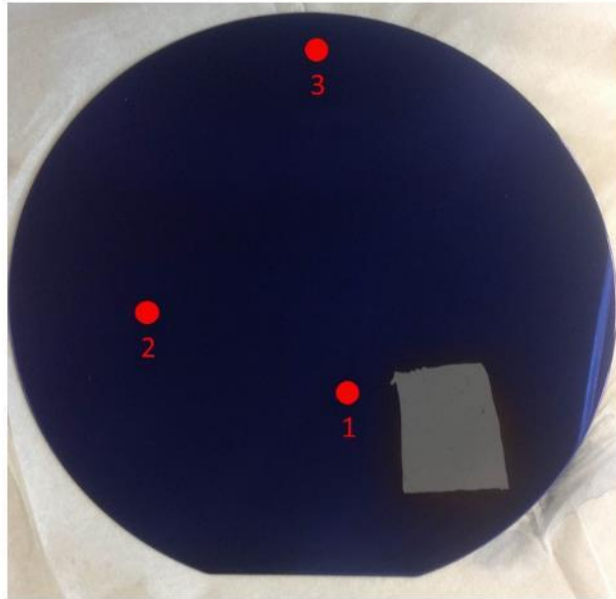
Kaikista näytteistä mitattiin maskin poiston jälkeen kalvon paksuus Hitachi U2000 -spektrofotometrillä. Laite käyttää ultraviolettia- ja näkyvän valon (UV/Vis) aallonpituuksilla 370 - 1100 nm olevaa sähkömagneettista säteilyä. Mittaaminen tapahtuu kuvan 43 osoittamalla tavalla, missä lähteestä heijastetaan sähkömagneettista säteilyä näytteelle. Näytteelle saapuessaan osa säteilystä heijastuu kalvon pinnasta ja osa kulkee kalvomateriaalin läpi ja heijastuu uudestaan substraatin pinnasta. Saapuvan säteilyn ja kalvon vuorovaikutuksen määrittää kalvomateriaalin taitekerroin ($n(E)$) ja sammumisvakio ($K(E)$), mitkä vaikuttavat valon taittumiseen materiaalin rajapinnoilla. Näytteeltä saapuva säteily kerätään detektorille ja tietokone laskee kalvon paksuuden syntyvästä interferenssikuvioista. Interferenssi syntyy eri rajapinnoista heijastuvan säteilyn konstruktiivisesta tai destruktiivisesta vuorovaikutuksesta, koska osa säteilystä kulkee

pidemmän matkan kalvomateriaalissa, millä on ilmaa tai toista kalvomateriaalia korkeampi taitekerroin.



Kuva 43: Hitachi U2000-spektrofotometrin koejärjestely.

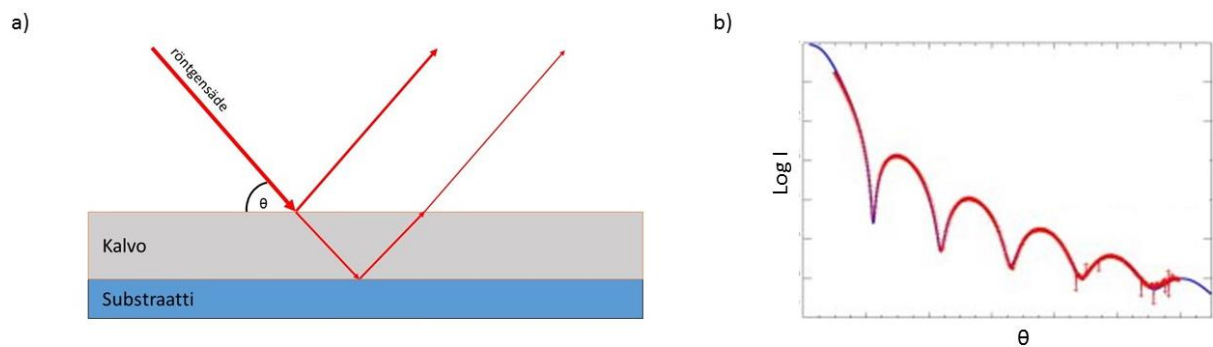
Kalvon paksuus mitattiin kolmesta kohdasta kaikilta kalvoilta (kuva 44). Useista kohdista mitatuista kalvon paksuuksista pystyttiin vertailemaan maskin vaikutusta kasvunopeuteen eri puolilta näytettä.



Kuva 44: Tutkimuksessa käytetyt UV/Vis –spektrofotometrin mittauspisteet. 1. pisteessä on mitattu kalvon paksuus antaa tietoa kasvunopeudesta maskin lähistöltä, 2. ja 3. piste antoivat vertailukohdat ja tietoa mahdollisista kalvon kasvun epätasaisuuksista, mitkä saattoivat johtua maskista. Paikkoja saatettiin muuttaa joissain näytteissä olosuhteiden pakosta. (kuvassa näyte P270515A)

8.3.2 Röntgenheijastusmittaukset

Kaikkien kalvojen paksuus mitattiin PANalytical X’pert PRO röntgendifraktometrillä käyttäen röntgenheijastusta (X-Ray Reflectance, XRR). XRR:ssä kalvoa säteilytetään röntgensäteillä ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0,15418 \text{ nm}$) vaihtelevilla tulokulmilla. Tässä tutkimuksessa käytettiin kulmia välillä $0,1 - 2,5^\circ$. Röntgensäteet tunkeutuvat kalvon pinnan läpi ja heijastuvat (elastinen diffraktio) osuessaan rajapintojen vaihtuvasta elektronitiheydestä (kuva 45 a). Kalvon pinnasta heijastuvat säteet vuorovaikuttavat substraatin pinnasta heijastuneiden säteiden kanssa joko konstruktivisesti tai destruktivisesti. Tämä johtuu säteiden kulkeman matkan erosta. Detektorilla tämä havaitaan säteilyn intensiteetin nousuina ja laskuina säteilyn tulokulman (θ) suhteen (kuva 45 b). Tietokone pystyy laskemaan kalvon paksuuden heijastuvien säteiden interferenssistä samalla periaatteella kuin edellisen kappaleen spektrofotometrin käyttämä ohjelma.



Kuva 45: Kaaviokuva röntgenheijastusprosessista. Osa näytteelle saapuvista röntgensäteistä heijastuu kalvon pinnasta ja osa jatkaa kalvoon heijastuen seuraavasta rajapinnasta (kuva a). Eri matkan kulkeneet säteet interferoivat keskenään, mikä vaikuttaa eri kulmilla havaittuun säteen intensiteettiin (kuva b).

kaikista näytteistä, missä oli maski kasvatuksen aikana, kalvon paksuus mitattiin noin 1 cm päästä poistetusta maskista. Kontrollinäytteistä mitattiin paksuus 2 - 3 kohdasta tarkan tuloksen saamiseksi.

8.4 ALD-kasvatukset

Kaikki kalvot kasvatettiin PicoSun SUNALE 150R -reaktorilla (PicoSun, Finland). Kasvatusten tarkoituksena oli testata maskien toimivuutta ALD-olosuhteissa ja kykyä passivoida selektiivisesti peittämänsä alue ohutkalvon kasvulta. Kaikissa kasvatuksissa valmistettiin Al_2O_3 -kalvo, mikä tehtiin TMA (Axion® PA1300, puhtaus $\geq 99,999\%$) $^{88}\text{H}_2\text{O}$ (ionivaihdettu) -prosessilla lämpötiloissa 150 - 325 °C. Kaikki kasvatetut kalvot olivat amorfisia. Kalvojen tavoitepaksuus oli noin 100 nm. Kaikissa kasvatuksissa käytettiin reseptiä,

$$1000 \times [(0,1/5 \text{ s})_{\text{TMA}} + (0,1/5 \text{ s})_{\text{H}_2\text{O}}]$$

missä oli 1000 sykliä lähtöainepulssien ollessa 0,1 s ja huuhtelujen 5 s pitkiä. Kantaja- ja huuhtelukaasuna toimi kaikissa kasvatuksissa typpi (N_2 , puhtaus $\geq 99,999\%$).

9 Tulokset

9.1 PVP/PTFE -passivointimateriaalina

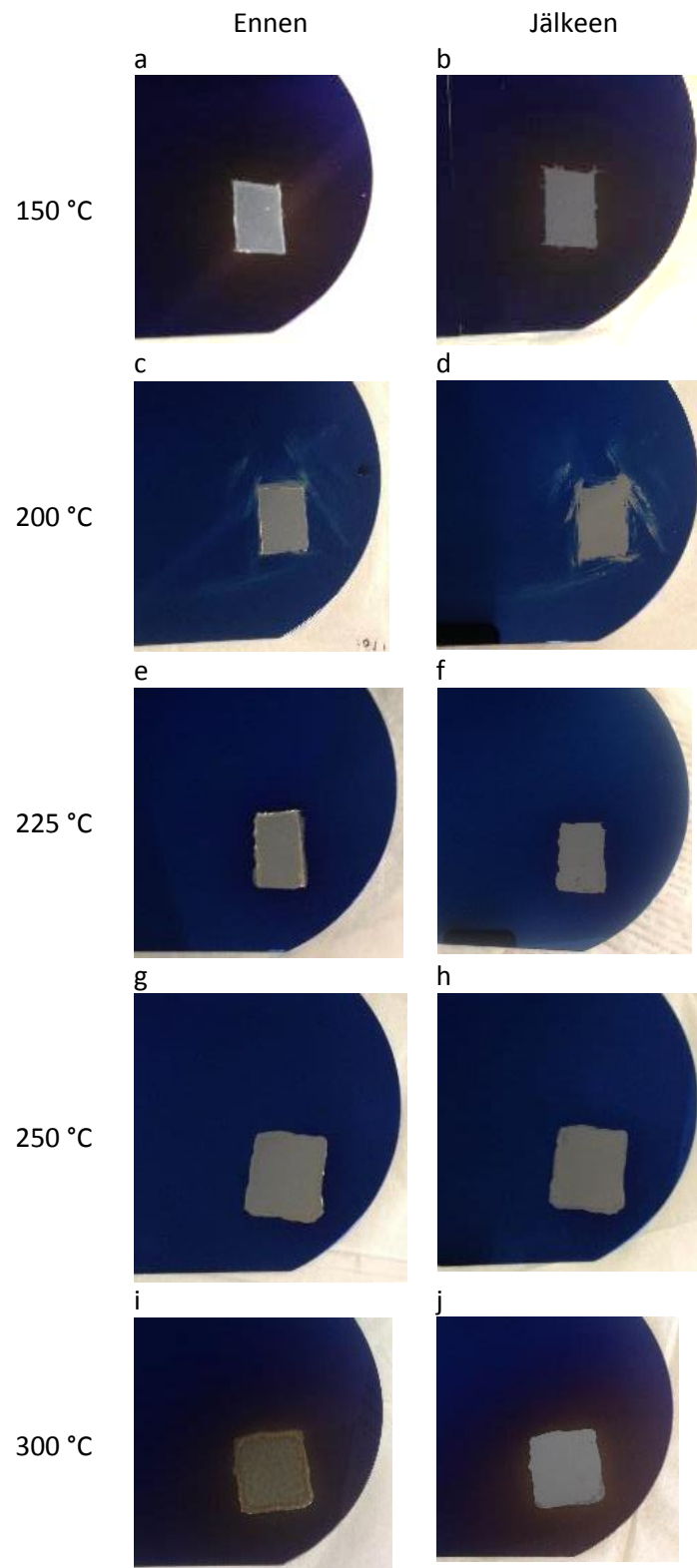
9.1.1 Passivointikalvon vaikutus kalvon kasvuun

PVP/PTFE (10/1 massa-%)-etanoliliuosta asetettiin Si(100)-substraatille pipetoimalla sitä ohutkalvon kasvulta passivoitavalle alueelle. Kuviointi tehtiin joko vapaalla kädellä, millä saatiin riittävän hyviä tuloksia tähän tutkimukseen, tai Parafilm M[®] -kalvosta valmistetulla muotilla, millä pystyttiin saavuttamaan tarkempia muotoja. Polymeerimaski oli valmis, kun liuoksen etanoli oli haihtunut. Valmis maski oli kova ja läpinäkymätön, noin 1 mm paksuinen kalvo, mikä säilytti liuoksen kuvioitun muodon. Kuivatukseen ja kovettamiseen käytettiin aikaa vähintään kaksi tuntia ja se tehtiin vetokaapissa huoneenlämpötilassa ja ilmanpaineessa. Jos maskia epäiltiin kosteaksi ennen ohutkalvon kasvatusta, näytettä kuumennettiin kuumalevyllä 100 °C:ssa 5 minuuttia ilmassa. Polymeerikalvon tekeminen oli kokonaisuudessaan erittäin helppoa ja yksinkertaista ja se tapahtui muutamassa työvaiheessa. Asettamiseen kuluvaa aikaa pystytään optimoimaan valitsemalla polymeerimaskin paksuus (liuoksen määrä) ja kasvatuslämpötila oikein.

Näytteelle tehtiin Al₂O₃- ALD-kasvatus kuin maskia ei olisi. Koska reaktorissa oli verrattain suuri reaktiokammio, noin 1 mm korkea maski ei aiheuttanut merkittäviä muutoksia kaasujen virtauksessa. Kasvatukset onnistuivat hyvin ja tulokseksi saatiin tasainen kalvo niissä lämpötiloissa, missä maski toimi. Tuloksista nähdään, että maski toimi hyvin aina 300 °C:seen asti (kuva 46). Tämän jälkeen PVP/PTFE-komposiittipolymeerin rakenteen hajoamisen aiheuttama uloskaasutus aiheutti epätasaisuutta maskin viereisille alueille kasvaneeseen kalvoon.

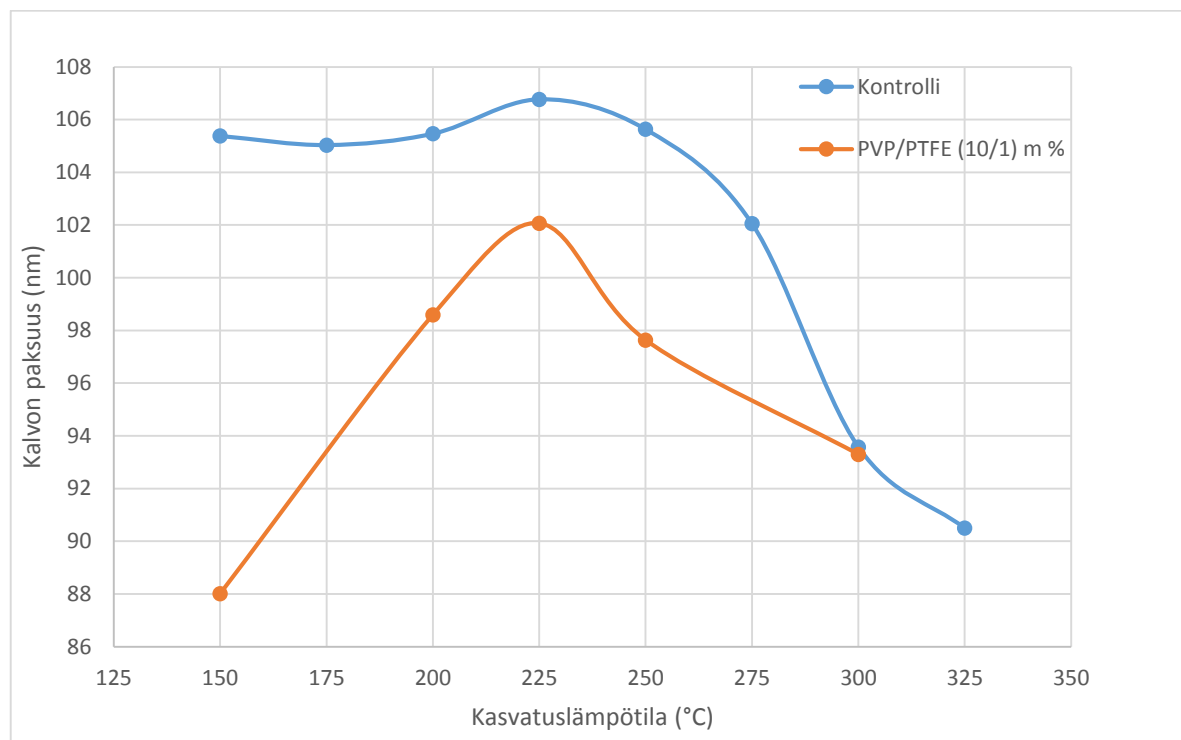
Polymeerimaskit poistettiin ALD-kasvatuksen jälkeen asettamalla näyte ultraäänikylpyyn lämpimään veteen 30 minuutiksi. Maskin pintaa myös raaputettiin hellästi partaveitsenterällä ennen kylpyä liuotuksen tehostamiseksi (Luku 4.2.1, kuva 11). Käsittelyn jälkeen maski oli helppo poistaa huuhtelemalla näytettä vedellä ja erittäin kevyellä mekaanisella hankaamisella. Maskin poistamisen jälkeen havaittiin, että Al₂O₃-kalvo ei ollut kasvanut passivoidulle alueelle ja alueen rajat olivat teräviä, eikä epätasaisuutta kalvon kasvussa havaittu (kuva 46 ”jälkeen”-sarake). Maskin poistaminen (lift-off) ei vahingoittanut kasvatettua kalvoa. Passivointi on siis onnistunut kaikissa

kasvatustilapötiloissa, mutta kuten kuvista 46 i ja j voidaan havaita, polymeerikalvo on 300 °C:ssa alkanut hajota. Tämä näkyy kalvon värin muutoksena ja hajoamistuotteiden uloskaasuttamisesta seuraavana kasvun epätasaisuutena (vaaleampi alue passivointikalvon ympärillä).



Kuva 46: PVP/PTFE-passivointikerroksen vaikutus Al_2O_3 -kalvon kasvuun. Kuvasarjan "Ennen"-sarakkeessa passivointikalvo on vielä paikallaan ja "Jälkeen"-sarakkeessa se on poistettu. Kuvista voidaan nähdä miten PVP/PTFE (10/1 massa-%)-komposiittipolymeerikalvo on onnistuneesti passivoinut peittämänsä alueen ALD-kasvulta.

Kalvojen tarkempi analysointi XRR:lla osoitti kalvon kasvunopeuden pienentyneen varsinkin matalissa lämpötiloissa jopa 16,5 %. (kuva 47). Vaikka kasvunopeus oli hidastunut, kalvo oli silti tasapaksu koko alalta, eli maskin vaikutuksessa ei ollut paikallisia eroja. Kasvunopeus maskin kanssa kasvaa kasvatuslämpötilan noustessa ja on lähes yhtä suuri kontrollin kanssa, kun kasvatuslämpötila on 300 °C. Tässä lämpötilassa PVP/PTFE-komposiittipolymeerin rakenteen hajoamisen aiheuttama uloskaasutus kuitenkin aiheuttaa jo paikallisia epätasaisuuksia kasvuun.



Kuva 47: Kalvon paksuudet kasvatuslämpötilan funktiona PVP/PTFE (10/1 massa-%) -komposiittipolymeerillä passivoituissa näytteissä XRR:llä mitattuna. Kuvaajassa tuloksia on verrattu ilman maskia tehtyihin kontrollinäytteisiin, mikä paljastaa maskin hidastaneen kasvua matalammissa lämpötiloissa.

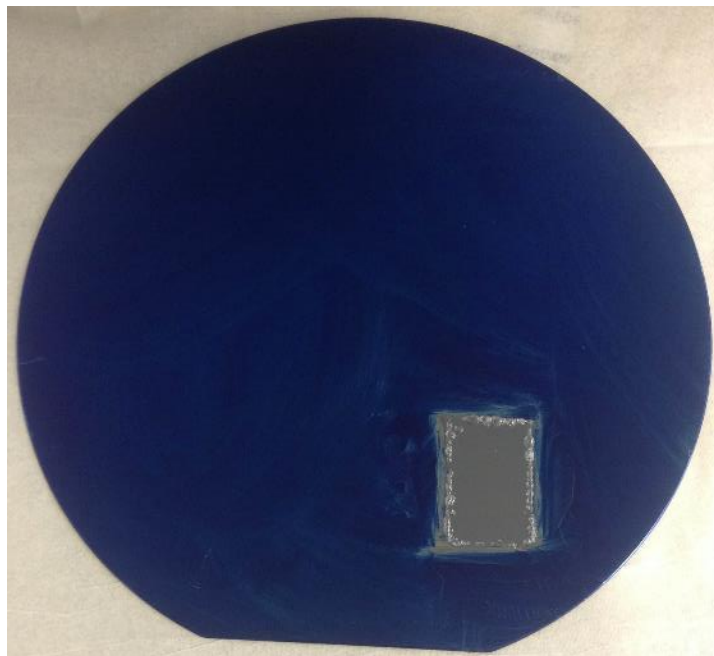
Tuloksista voidaan todeta, että PVP/PTFE- komposiittipolymeerikalvoa voidaan käyttää ALD-kalvon kasvun passivoimiseen alle 300 °C lämpötiloissa.

9.1.2 PTFE-pitoisuuden vaikutus

PVP-polymeerikalvon fyysisiä ominaisuuksia pystyttiin muokkaamaan lisäämällä PTFE-jauhetta. Silminnähtävien muutosten (läpinäkyvän polymeerikalvon muuttuminen

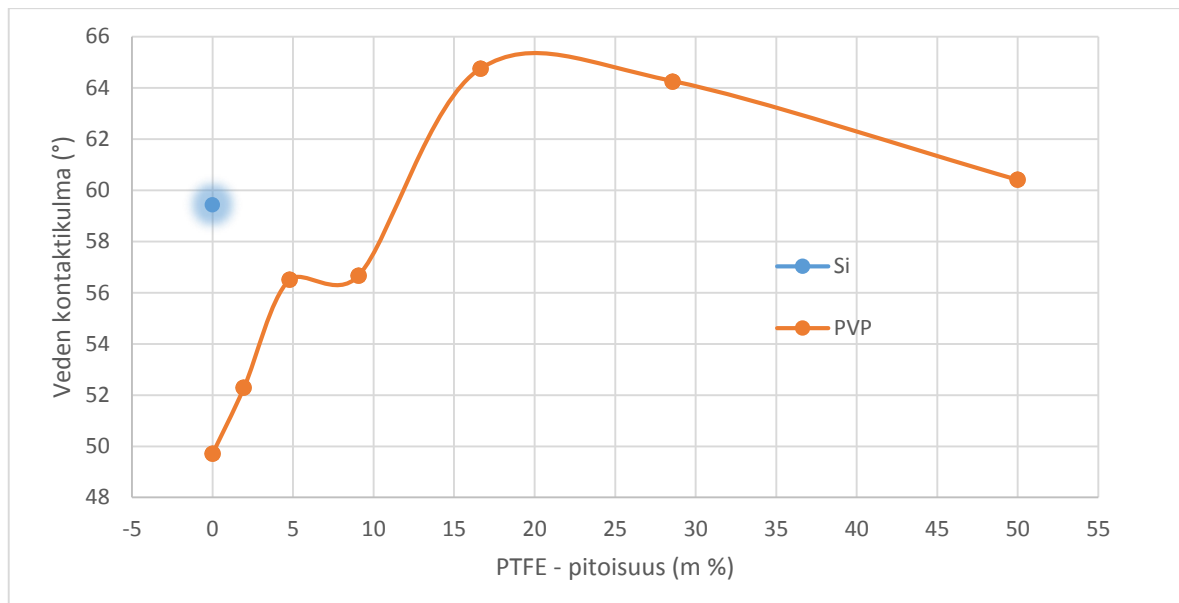
sameaksi) lisäksi muutoksia havaittiin polymeerimaskin lämmönkestävyydessä ja pinnan hydrofobisuudessa.

Lämmönkestävyyttä testattiin tekemällä ALD-kasvatus pelkällä PVP-polymeerikalvolla passivoidulle näytteelle, mihin ei ollut lisätty PTFE-jauhetta. ALD-kasvatus tehtiin 150 °C:ssa. Jo tässä lämpötilassa PVP-maskin huomattiin kärsivän enemmän kuin kalvot, joihin oli lisätty PTFE-jauhetta. Tämä havaittiin maskin värin muutoksena kasvatuksen aikana ja kalvon rakenteen rikkoutumisena, varsinkin kalvon reunoilta (kuva 48). Näytteellä havaittavat jäänteet ovat seurausta maskin mekaanisesta hankaamisesta käsipaperilla, eli ne ovat syntyneet vasta kasvatuksen jälkeen (sama on havaittavissa kuvista 46 c ja d).



Kuva 48: Pelkällä PVP-polymeerikalvolla (0 % PTFE) passivoidun näytteen ALD-kasvatuksen tulos.

Polymeerikalvon hydrofobisuuden muutos todettiin kontaktikulmamittarilla (kuva 49). Mittaustuloksista voidaan päätellä hydrofobisuuden kasvavan PTFE-massapitoisuuden kasvaessa määrättyyn rajaan asti (noin 20 massa-%), minkä jälkeen kalvon rakenne alkaa muuttua ja kontaktikulma laskea. (kuva 49). PVP-kalvojen kanssa kontaktikulmamittausten toistettavuus oli melko huono, koska PVP-kalvo liukenee helposti veteen, mikä muuttaa kontaktikulmaa. Tästä syystä mittaukset oli ajoitettava tarkasti luotettavien tulosten saamiseksi.



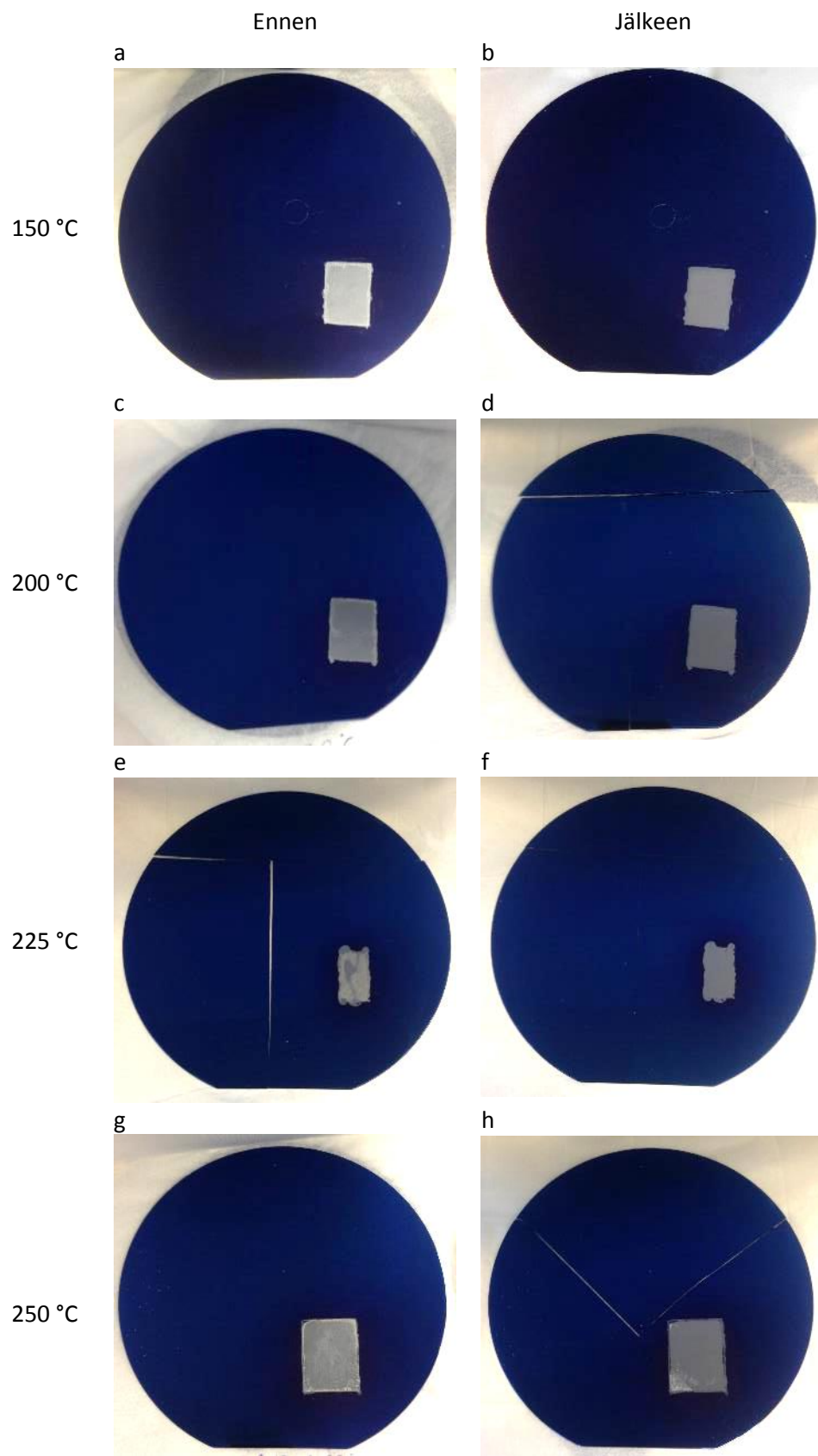
Kuva 49: PVP/PTFE-komposiittipolymeerikalvojen kontaktikulmamittausten tulokset. Veden kontaktikulman muutos on esitetty PTFE-massapitoisuuden funktiona.

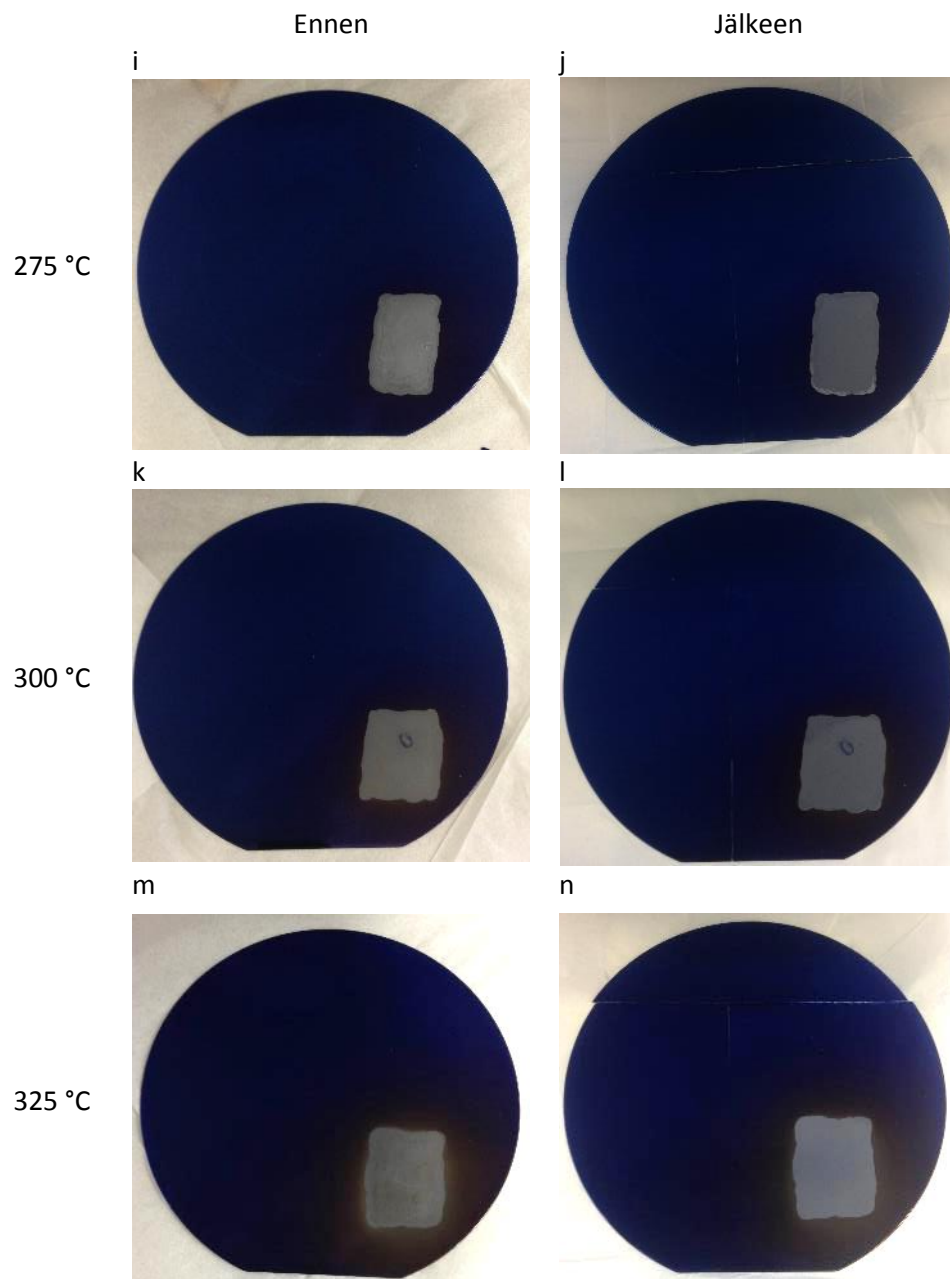
9.2 PMMA/PTFE-passivointimateriaalina

9.2.1 Passivointikalvon vaikutus kalvon kasvuun

PMMA-polymeerikalvojen kanssa meneteltiin samalla tavalla seuraten samoja työvaiheita kuin PVP-polymeerikalvojen kanssa. PVP:stä poiketen PMMA/PTFE-komposiittipolymeerimaskit valmistettiin PMMA/PTFE (2/2 massa-%) -tolueeniliuoksesta ja ne olivat epähomogeenisempia kuin PVP/PTFE-maskien. Ero johtui PMMA/PTFE -kalvon huomattavasti suuremmasta PTFE-pitoisuudesta. PMMA/PTFE-maskien kanssa ALD-kalvon kasvun epätasaisuus oli myös matalampi kuin PVP/PTFE-vastakappaleittensa.

Al_2O_3 -ALD-kasvatukset tehtiin samalla reseptillä 150 - 325 °C lämpötiloissa. Kasvatukset onnistuivat hyvin ja tulokseksi saatiin PVP:n lailla tasapaksuja kalvoja, missä ei havaittu polymeerikalvon aiheuttamaa kasvun epätasaisuutta. PMMA/PTFE-komposiittipolymeerikalvon havaittiin toimivan erinomaisesti korkeista lämpötiloista huolimatta. PMMA/PTFE-kalvo toimi tyydyttävästi jopa 300 °C lämpötilassa (kuva 50 k ja l), mikä on korkeampi lämpötila kuin millään muulla polymeerikalvolla. 325 °C:ssa havaittiin polymeerin hajoamista, mikä ilmeni kalvon värin muutoksena valkoisesta ruskeaksi ja hajoamistuotteiden aiheuttamana epätasaisuutena kalvon paksuudessa (kuva 50 m ja n).



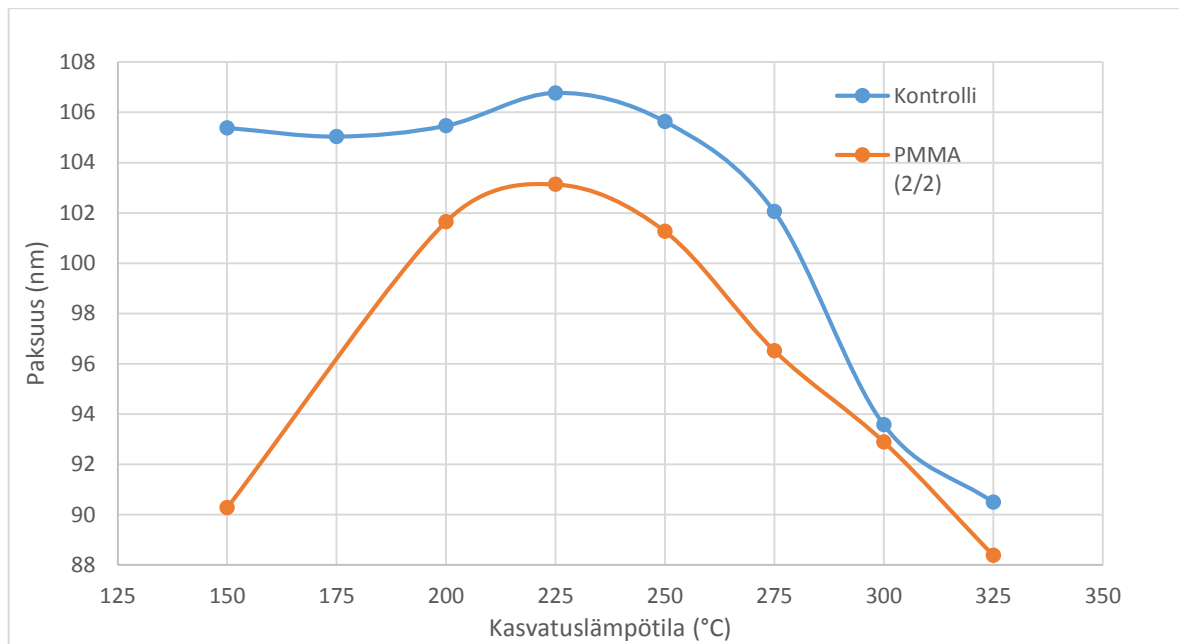


Kuva 50: PMMA/PTFE (2/2 massa-%) -komposiittipolymeerimaskien vaikutus Al_2O_3 -kalvon kasvuun lämpötilavälillä 150 - 325 °C.

PMMA/PTFE-polymeerikalvot poistettiin kalvon kasvatusten jälkeen ultraäänikylvyssä, missä näytteitä pidettiin 60 minuuttia lämpimässä asetonissa. Myös PMMA/PTFE-maskien tapauksessa passivointikalvon pintaa raaputettiin hieman ennen ultraäänikylpyä. Käsittelyn jälkeen pehmenneet maskit oli suhteellisen helppo poistaa mekaanisella hankauksella. Maskin poistaminen tehtiin siten, että kasvatettu kalvo ei vahingoittunut käsittelyssä. PMMA/PTFE-polymeerikalvojen poistaminen oli huomattavasti työläämpää kuin muiden polymeerimaskien PMMA:n heikomman liukoisuuden vuoksi. Maskin poistamisen jälkeen passivoidun alueen havaittiin olevan täysin vapaa kalvon kasvusta ja kasvaneen kalvon seuraavan erittäin tarkasti passivoidun alueen reunaa ilman epätasaisuuksia.

Vasta 325 °C:ssa (kuva n) polymeerin hajoaminen tuottaa epätasaisuutta kalvon kasvuun. Kuvassa tämä nähdään vaaleampana renkaana passivoidun alueen ympärillä. Vahingoittuneen maskin poistaminen substraatilta oli myös hankalampaa kuin matalammissa lämpötilassa olleiden maskien.

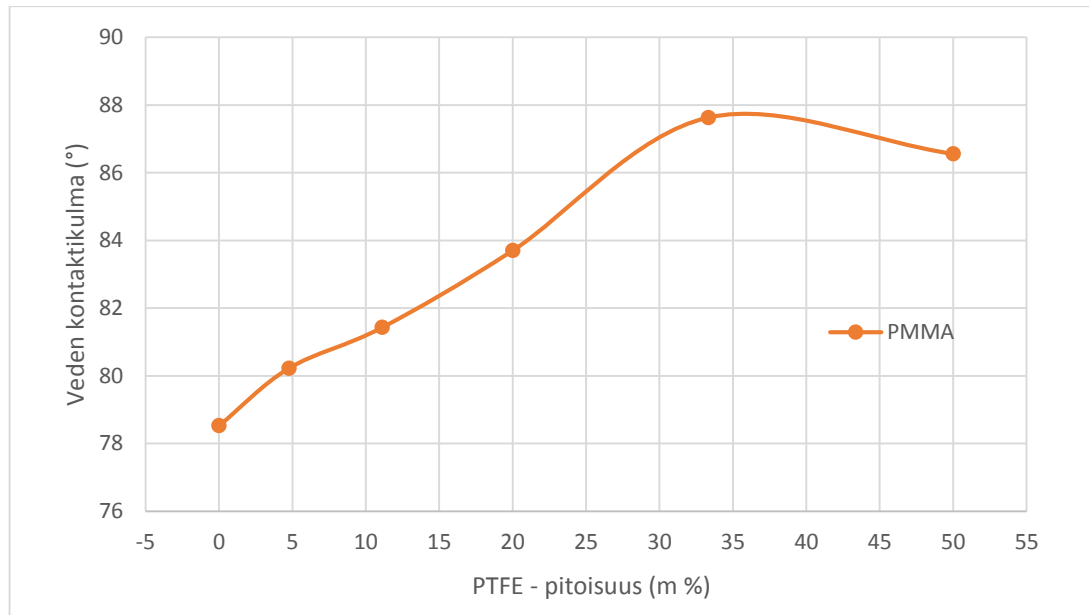
XRR:lla mitatut tarkemmat tulokset kalvon kasvunopeudesta XRR:lla paljastavat miten PMMA/PTFE-polymeerikalvolla passivoitujen näytteiden kasvunopeus on hidastunut (kuva 51). Hidastuminen on suurinta matalissa lämpötiloissa (150 - 200 °C), jolloin kasvunopeus on hidastunut 14,3 % kontrolliin verrattuna. Vaikka kasvunopeus on kontrolliin verrattuna hitaampaa koko lämpötila-alueella (150 - 325 °C), passivoitujen näytteiden kasvunopeus saavuttaa kontrollin 300 °C kohdalla, jolloin ero on enää 0,7 - 2,3 %. Kaikista tässä työssä testatuista näytteistä ne, jotka oli passivoitu PMMA/PTFE (2/2 massa-%) -komposiittipolymeerimaskeilla, saavuttivat korkeimmat kasvunopeudet kasvatuslämpötilan ollessa yli 200 °C.



Kuva 51: XRR-tulokset PMMA/PTFE (2/2 massa-%) -komposiittipolymeerillä passivoitujen näytteiden kalvonpaksuuksista. Kuvaajassa tuloksia on verrattu ilman maskia tehtyihin kontrollinäytteisiin, mikä paljastaa hitaamman kasvunopeuden matalammissa lämpötiloissa.

9.2.2 PTFE-pitoisuuden vaikutus

PVP-kalvojen kanssa havaittu PTFE-jauheen lisäämisestä seuraava fysikaalisten ominaisuuksien muutos todettiin myös PMMA:n kanssa. Muutoksia polymeerin pinnan hydrofobisuudessa PTFE-pitoisuuden funktiona seurattiin kontaktikulmamittarilla. Mittaukset olivat huomattavasti helpompia tehdä PMMA:n kuin PVP:n kanssa, koska PMMA ei liukene veteen. Mittaustulokset olivat myös huomattavasti luotettavampia. Tuloksista voidaan nähdä miten PTFE-jauheen lisäys kasvattaa pinnan hydrofobisuutta noin 35 massa-% asti (kuva 52), minkä jälkeen PTFE-jauhe paakkuuntuu aiheuttaen heterogeenisuutta polymeerikalvon pintaan.



Kuva 52: PMMA/PTFE-komposiittipolymeerikalvojen kontaktikulma PTFE pitoisuuden funktiona. Si(100)-substraatin kontaktikulma on 59,4°.

9.3 PDMS/PTFE-passivointimateriaalina

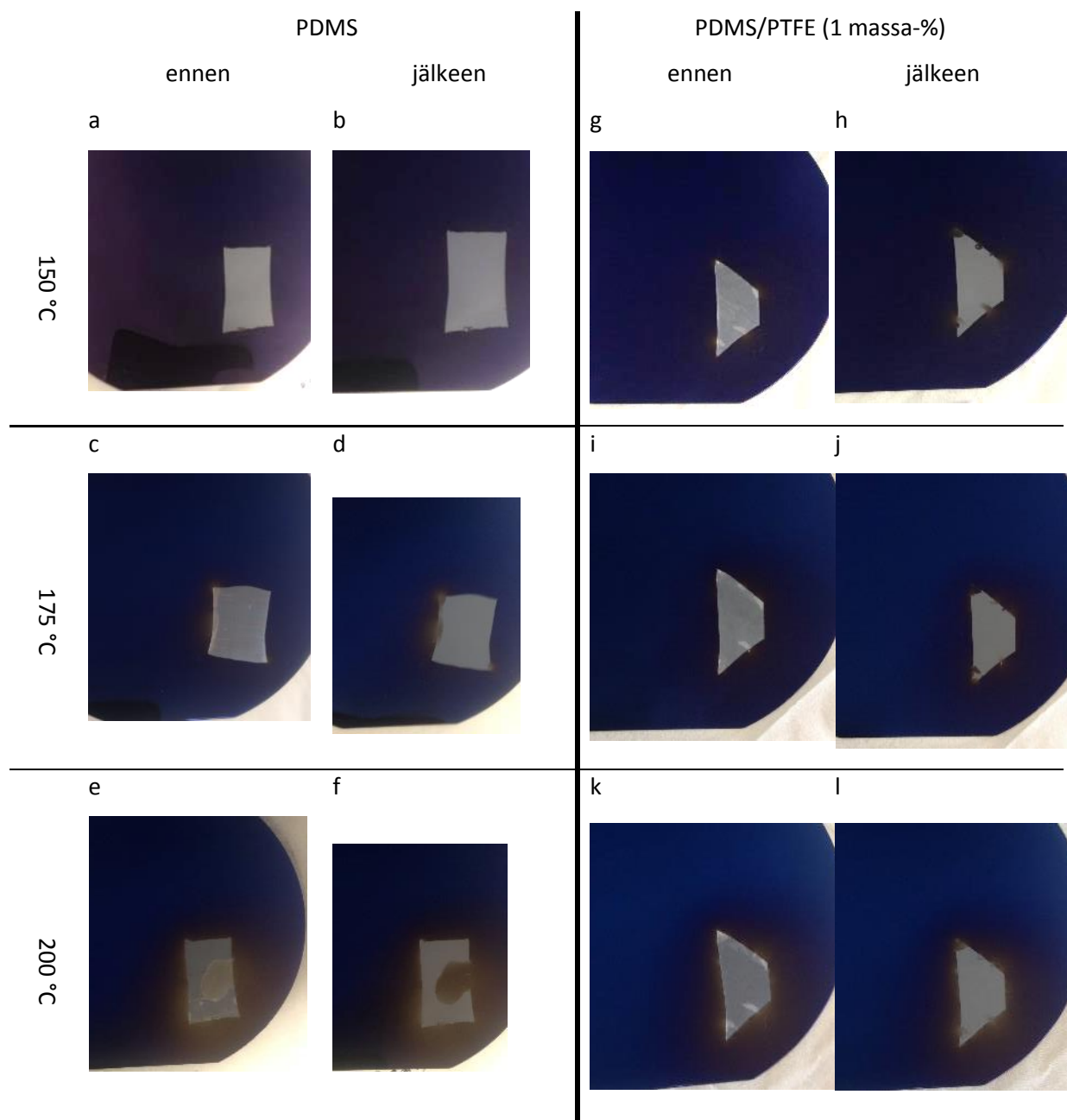
9.3.1 Passivointikalvon vaikutus kalvon kasvuun

Itsevalmistetusta PDMS/PTFE-elastomeeristä (luku 7.1.2) leikattiin partaveitsen terällä sopivan kokoisia paloja, mitkä asetettiin pinseteillä Si(100)-substraatille. Palojen dimensiot vaihtelivat, mutta ne olivat pituudeltaan ja leveydeltään 1 - 3 cm ja paksuudeltaan ≤ 1 mm. Maskien asettamisessa oli varmistettava, että kontaktissa olevat pinnat olivat puhtaita ja että ilmaa ei jäänyt maskin alle. Ilmakuplien syntymistä yritettiin ehkäistä painamalla maskia suuremmalla PDMS-elastomeerillä. Ilmakuplien muodostuminen pystyttiin estämään täydellisesti varovaisella esikäsitteilyllä, mutta rajoitetun ajan puitteissa maskin toimintaa arvioitiin vain onnistuneista paikoista, vaikka muualla olisi ollut ilmakuplien aiheuttamia vaurioita.

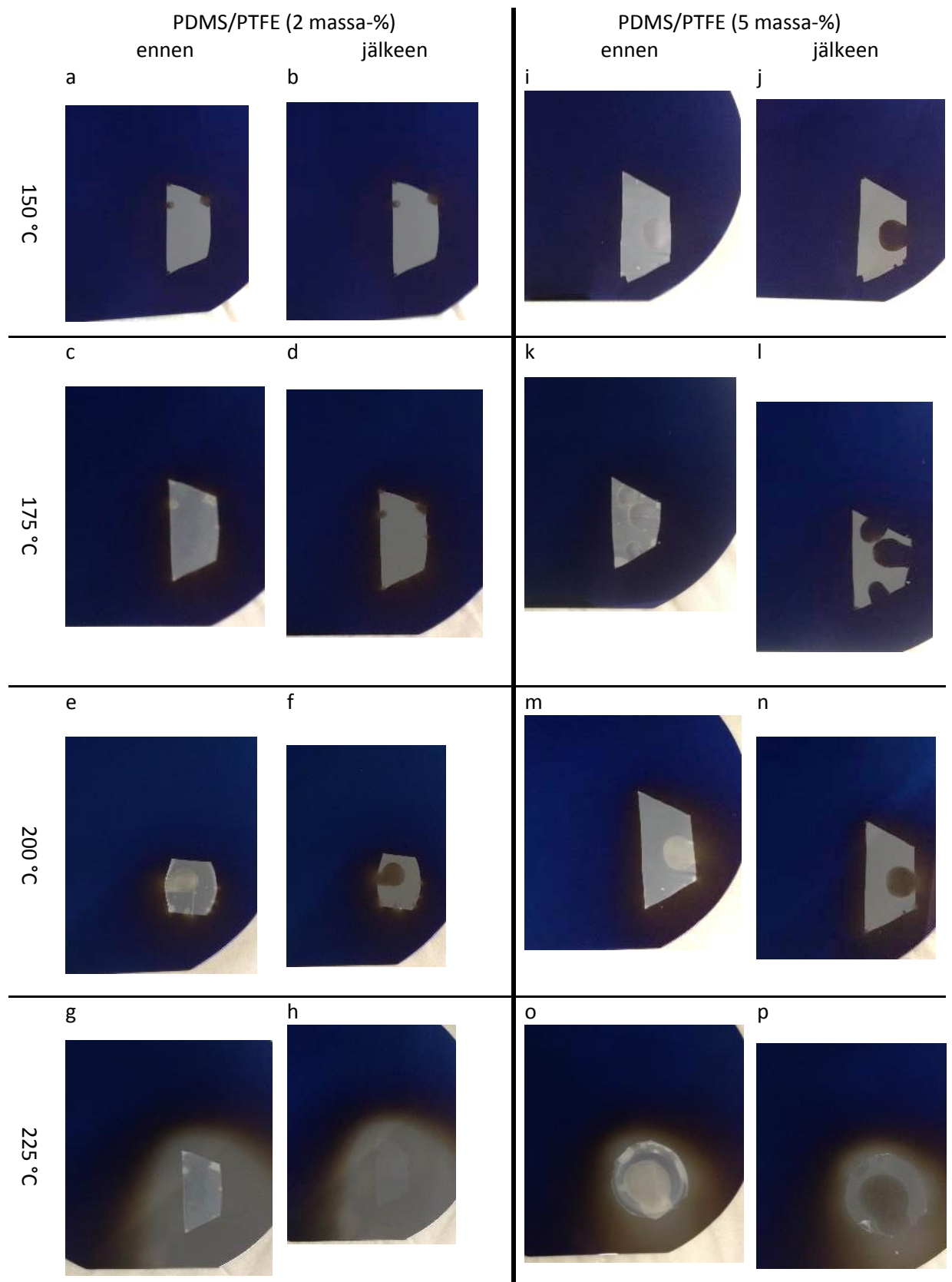
Al₂O₃-kalvojen kasvatus tehtiin samoja parametreja käyttäen kuin edellistenkin materiaalien kanssa. Kaikki kasvatukset tehtiin lämpötilavälillä 150 - 225 °C, sillä valmistajan mukaan PDMS:n ylin käyttölämpötila on 184 °C⁸⁷. Lämpötilan kestävyyttä pystyttiin merkittävästi parantamaan PTFE-jauheen lisäyksellä, mikä havaittiin vertaamalla kalvojen kasvatuksia samassa lämpötilassa eri PTFE-pitoisuuksilla (kuvat 53 ja 54). Kalvojen

kasvatus onnistui hyvin matalissa lämpötiloissa (150 - 175 °C) ja kalvoista saatiin lähes tasapaksuja. Ero kalvon paksuudessa maskin lähellä ja substraatin reunan lähistöllä oli noin 5 nm, mikä ei aiheuta silmin havaittavaa epätasaisuutta näillä kalvon paksuuksilla.

200 °C:ssa alettiin havaita PDMS:n hajoamisesta seuraavan uloskaasutuksen aiheuttamaa epätasaisuutta kasvussa (kuvat 53 e, f, k ja l). Samassa lämpötilassa kasvatetuissa kalvoissa, joiden maskeissa on suurempi PTFE-pitoisuus, on vähemmän epätasaisuutta. (kuva 54 g, h, o ja p).

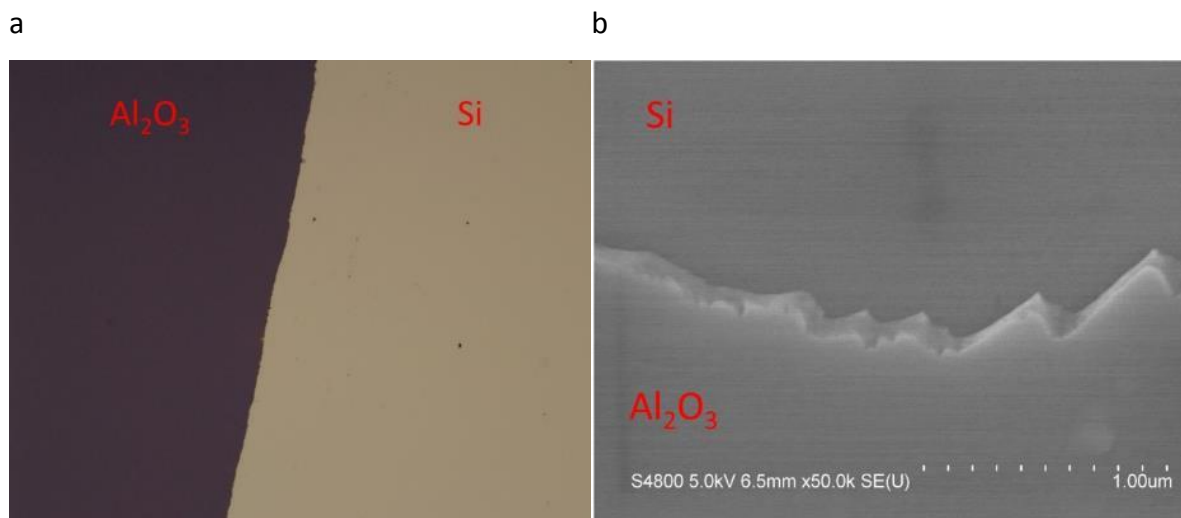


Kuva 53: PDMS- ja PDMS/PTFE (1 massa-%) -elastomeereillä passivoitujen näytteiden suoriutuminen ALD-kasvatuksista. Kuvasta f nähdään myös, että maskin alle jäänyt ilmakupla estää maskia passivoimasta aluetta tehokkaasti ja ohutta kasvua havaitaan maskin alla.



Kuva 54: PDMS/PTFE (2 massa-%) ja PDMS/PTFE (5 massa-%) -elastomeereillä passivoitujen näytteiden suoriutuminen ALD-kasvatuksista. Kun verrataan kuvaa 54 kuvaan 53, voidaan todeta, että suurempi PTFE-pitoisuus elastomeerissä parantaa maskin kykyä passivoida alue kalvon kasvulta korkeissa lämpötiloissa.

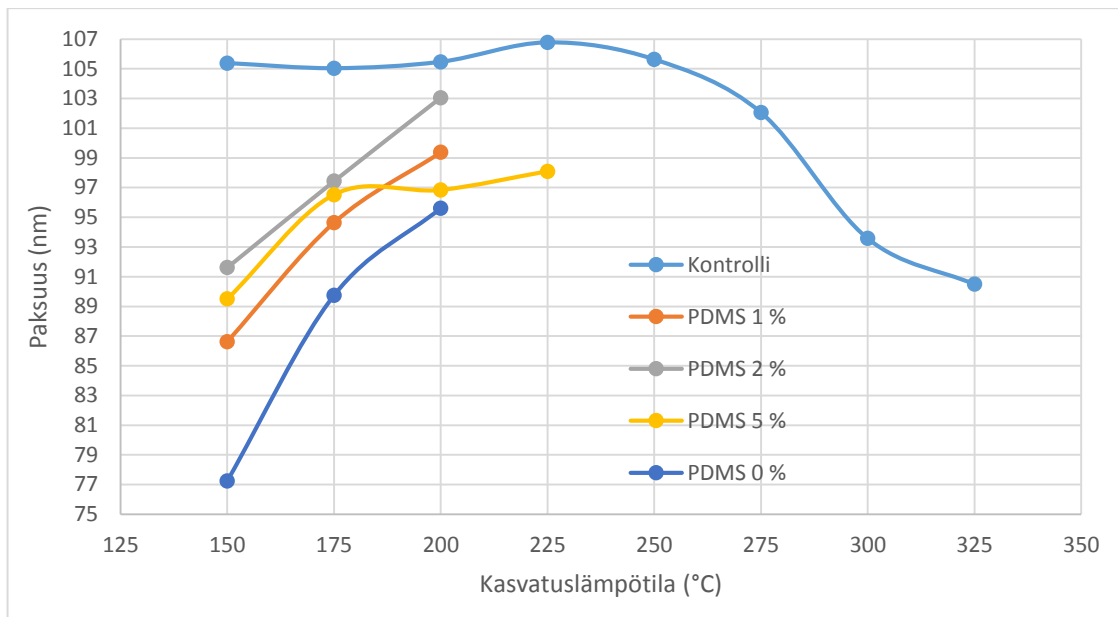
Kasvatusten jälkeen maskit on erittäin helppo poistaa pinseteillä nostamalla, sillä maskit säilyttävät rakenteensa kasvatuksen aikana eivätkä ne tartu irreversiibelisti substraattiin tai vaadi liuottimia poistamiseen. Sen sijaan maskit pystytään vaivatta poistamaan pinseteillä ilman, että maskista jää jäänteitä substraattiin (kuva 55 a). Passivoidun alueen ja kalvon raja on erittäin terävä (kuva 55 b). PDMS-maskit olivat myös ainoita maskeja, jotka pystyttiin käyttämään uudestaan kasvatuksen jälkeen. Mikäli maskin alle jäi ilmakuplia kasvatuksen ajaksi, sitä ei pystytty käyttämään uudestaan, sillä vuoto kohta oli mahdotonta tiivistää maskia uudestaan käytettäessä.



Kuva 55: a) Optisella mikroskoopilla 20-kertaisella suurennoksella otettu valokuva PDMS-elastomeerillä (0 % PTFE) passivoidun alueen ja Al_2O_3 -kalvon rajasta. Maskin poistamisen jälkeen Si-substraatille (vaaleampi alue) ei jää jäänteitä maskista ja että alueen raja on terävä ja mukaillee täydellisesti maskin rajoja. Kuvassa b on otettu samasta näytteestä FESEM-kuva, josta nähdään kuinka ohutkalvo alkaa passivoidun alueen rajalta erittäin terävästi.

Kalvonpaksuuksia mitattiin myös XRR:lla, mikä vahvisti aikaisemmin havaitun ilmiön kasvunopeuden hidastumisesta matalissa kasvatuslämpötiloissa (kuva 56). Näytteen in situ -kuumentamisella ennen kasvatusta (3 h) ei myöskään havaittu olevan merkittävää vaikutusta kalvon paksuuteen. Rajallisen ajan vuoksi pidempiä kuumennusaikoja ei testattu.

Kasvunopeudet olivat odotetusti kontrollia hitaampia ja kasvoivat lämpötilan kasvaessa. Suurimmat kasvunopeudet saavutettiin PDMS/PTFE (2 massa-%)-maskilla, mutta PDMS/PTFE (5 massa-%) -maski kesti parhaiten korkeita lämpötiloja (kuva 54 o).

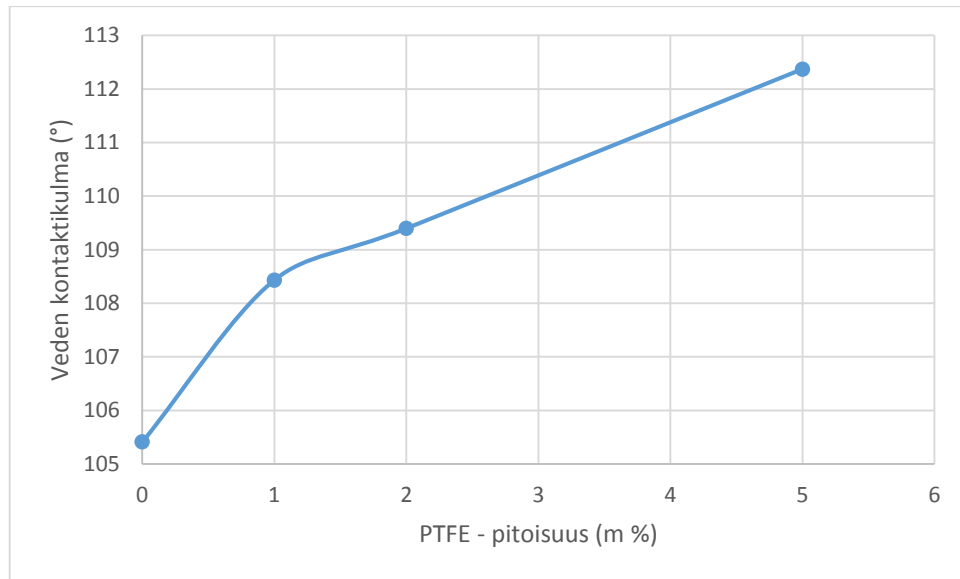


Kuva 56: Al_2O_3 -ohutkalvon kasvunopeus PDMS-elastomeerillä passivoiduilla näytteillä kasvatuslämpötilan funktiona eri PTFE-pitoisuuksilla.

9.3.2 PTFE-pitoisuuden vaikutus

Edellä esitetyistä tuloksista voidaan selkeästi päätellä PTFE-jauheen lisäyksen olevan eduksi PDMS-elastomeerin passivointiominaisuuksille. Kuvasta 56 voidaan nähdä, miten kasvunopeus nousee PTFE-pitoisuutta lisättäessä ainakin 2 massa-%:iin asti. PTFE-pitoisuus myös vähentää Al_2O_3 -kalvon paksuuseroa maskin lähialueilta ja näytteen reunan välillä (UV/Vis). PTFE-pitoisuus myös lisää PDMS-maskin lämpötilankestävyyttä, mikä nähdään vertaamalla kuvia 53 ja 54. Näistä voidaan päätellä isomman PTFE-pitoisuuden olevan eduksi. Tämä tulee erittäin selväksi siitä, että PDMS/PTFE 5 massa-% -maski oli ainoa, mikä suoriutui tyydyttävästi kasvatuslämpötilan ollessa yli 200 °C.

Vertailun vuoksi PDMS-elastomeerin fysikaalisten ominaisuuksien muuttumista PTFE:n lisäyksen suhteen seurattiin myös mittaamalla veden kontaktikulma jokaisesta näytteestä (kuva 57). Kuvaajasta nähdään erittäin selvästi, miten pinta muuttuu hydrofobisemmaksi PTFE-pitoisuuden kasvaessa. Samalla voidaan päätellä, että PTFE-pitoisuutta pystyttäisiin vielä lisäämään, sillä vastaavanlaista laskua veden kontaktikulmassa kuin PVP:lla ja PMMA:lla ei havaita



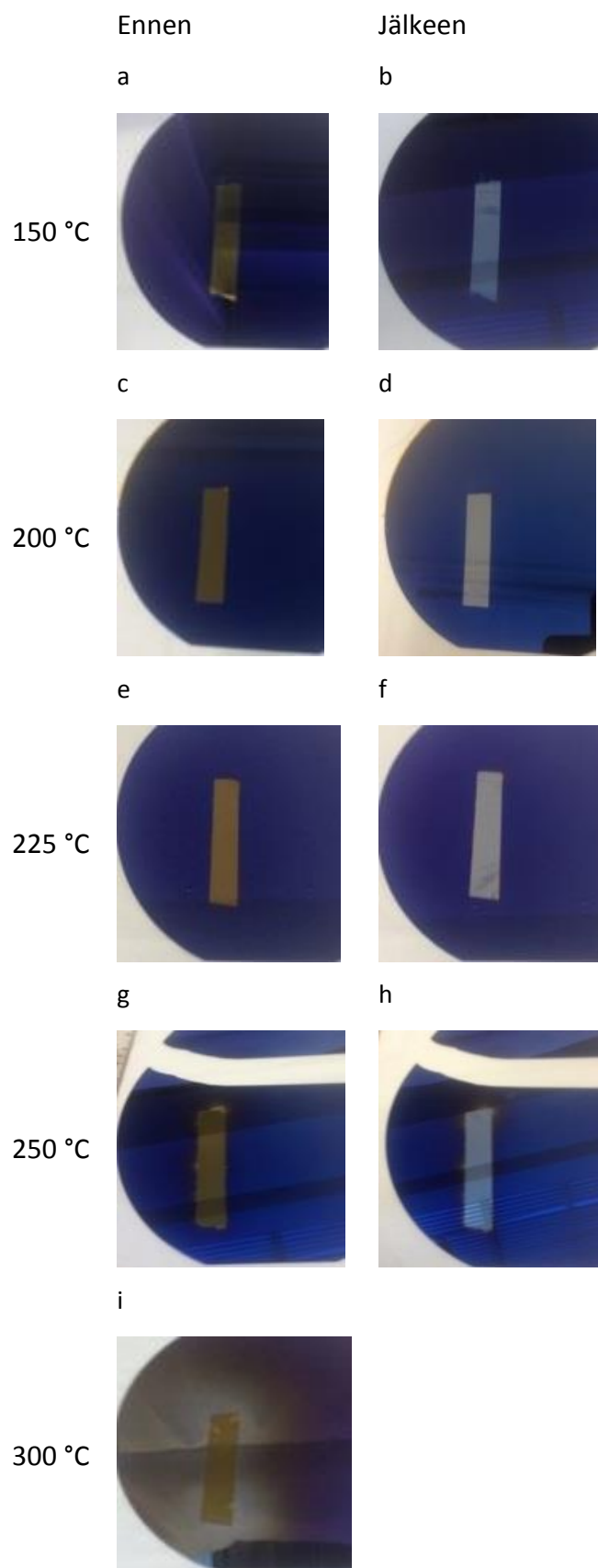
Kuva 57: Veden kontaktikulma PDMS-elastomeerin pinnalla PTFE-pitoisuuden funktiona.

9.4 Kapton® -polyimidi passivointimateriaalina

9.4.1 Passivointikalvon vaikutus kalvon kasvuun

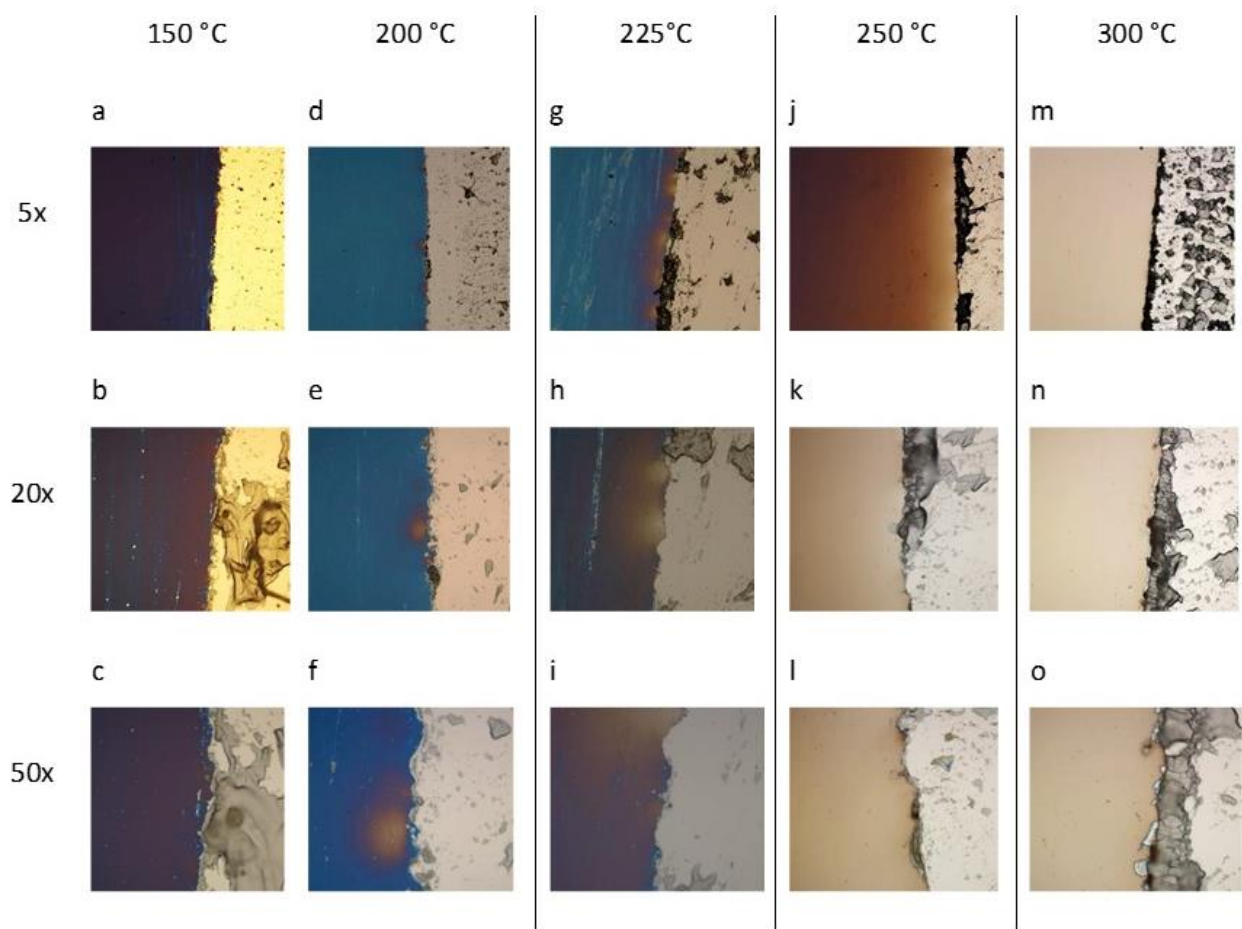
Kapton® -teipistä leikattiin noin 4 cm pituisia paloja, jotka liimattiin varovasti Si(100) - substraatille passivoitavaan kohtaan. Ennen passivointimateriaalin liimausta substraattiin, sen pinta puhdistettiin typpivirtauksella ja tarvittaessa liuottimella (etanoli) kostutetulla paperilla. Liimauksen jälkeen näyte puhdistettiin uudestaan typpivirtauksella liimauksen yhteydessä mahdollisesti aiheutuneiden kontaminaatioiden varalta. Tämän jälkeen näytteelle tehtiin ALD-kasvatus kuten aikaisemmille näytteille.

Kasvatukset tehtiin lämpötilavälillä 150 - 300 °C. Kapton®-teippi passivoi peittämänsä alueen ALD-kasvulta täydellisesti kaikissa lämpötiloissa, mutta ilman esikäsittelyä passivointimateriaali tuotti epätasaisuutta kalvon kasvuun kasvatuslämpötilan ollessa 250 °C tai suurempi (kuva 58 g-i).



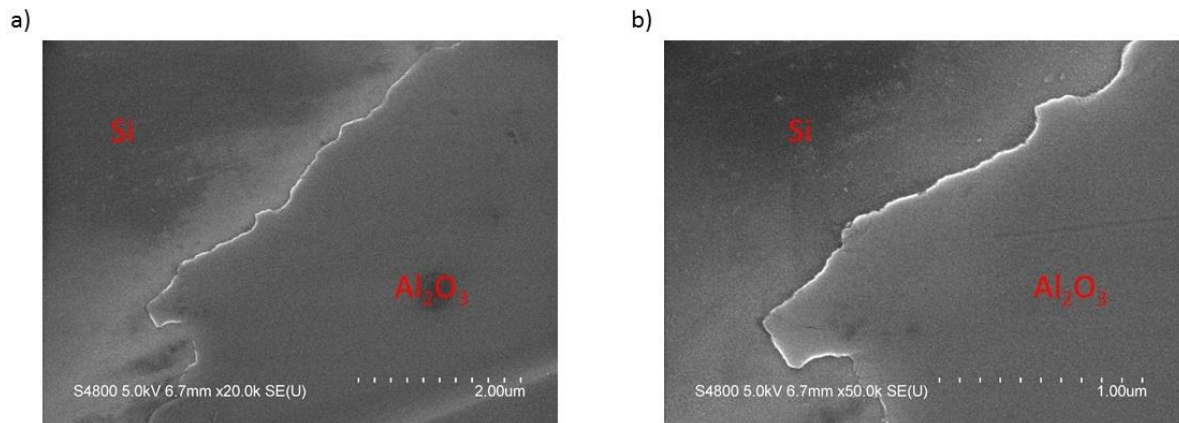
Kuva 58: Kapton®-teipillä passivoiduille substraateille kasvatetut Al_2O_3 -kalvot ennen ja jälkeen teipin poiston.

Alhaisemmissa lämpötiloissa passivointimateriaali onnistui rajaamaan Al_2O_3 -kalvon kasvun erittäin tarkasti niin makroskooppisessa (kuva 59) kuin mikroskooppisessa (kuva 60) mittakaavassa. Passivoidun alueen rajasta otettiin kuvia optisella mikroskoopilla ja FESEM:llä, mistä tutkittiin kalvon ja passivoidun alueen terävyyttä. Optisella mikroskoopilla tarkkailtiin myös, miten kasvatuslämpötilan nostaminen vaikutti passivoidun alueen rajan laatuun. Kuvasarjasta on ilmeistä, että kalvoon muodostuu epätasaisuutta korkeammissa lämpötiloissa (kuvat 59 j - o), mikä nähdään parhaiten kalvon värin muutoksena.



Kuva 59: Optisella mikroskoopilla otettuja kuvia passivoidun alueen rajasta eri kasvatuslämpötiloilla ja eri suurennoksilla teipin poiston jälkeen.

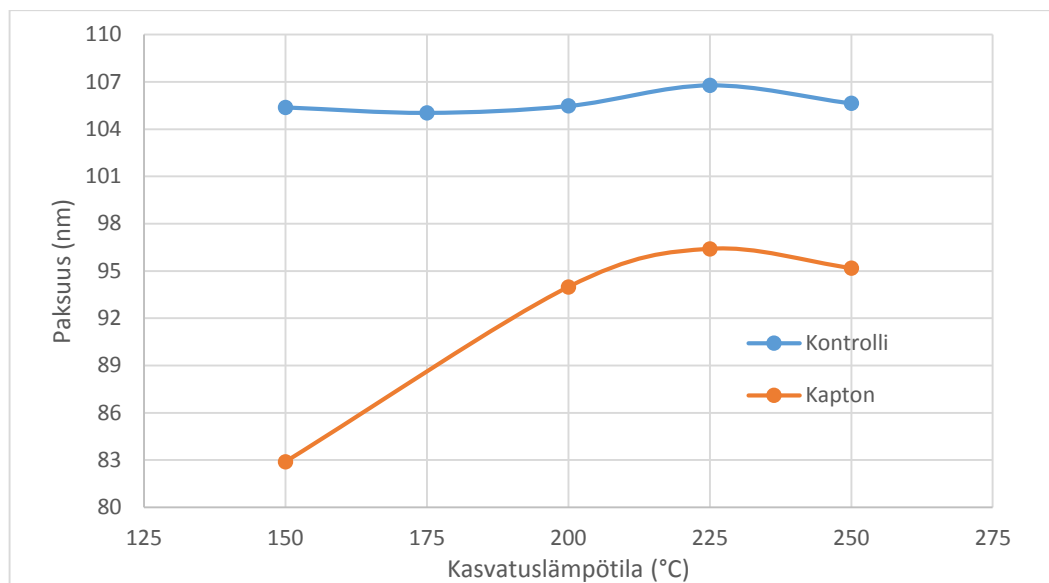
Passivoidun alueen rajaa tutkittiin lähemmin FESEM:llä, jolla saadaan tarkempia kuvia paljon paremmalla resoluutiolla (kuva 60). Kuvasta nähdään selvästi, missä kohtaa Al_2O_3 -kalvo loppuu ja mistä passivoitu alue alkaa. Rajan voidaan sanoa olevan tarkka myös mikroskooppisessa mittakaavassa.



Kuva 60: FESEM-kuvia Kapton®-teipillä passivoidun alueen rajasta.

Kasvatusten jälkeen Kapton®-teipin poistaminen oli suhteellisen helppoa, joskin teipin poistamiseksi oli käytettävä hieman voimaa. Silti poistaminen pystyttiin tekemään vahingoittamatta näytettä. ALD-kalvo ei vaikuttanut merkittävästi teipin poiston vaativuuteen. Tätä testattiin subjektiivisesti vertaamalla teipin poistamiseen vaadittavaa voimaa näytteistä, missä teipit olivat olleet substraatilla yhtä pitkän ajan (noin 4 h), mutta toiselle oli kasvatettu työn parametrien mukainen Al_2O_3 -kalvo, kun taas vertailunäytettä ei oltu edes kuumennettu. Teippiä poistaessa substraatille jäi kuitenkin huomattavia määriä epäpuhtauksia teipin liimasta (kuva 59).

XRR-mittaukset kalvojen paksuuksista paljastavat saman trendin kuin edellistenkin passivointimateriaalien kohdalla. Alhaisissa kasvatuslämpötiloissa kasvunopeus on huomattavasti hitaampi kuin kontrollinäytteillä. Kasvatuslämpötilan noustessa kasvunopeus kuitenkin nousee jyrkästi lähemmäs kontrollia, kunnes se taas lähtee laskemaan huipun (225 °C) jälkeen (kuva 61).

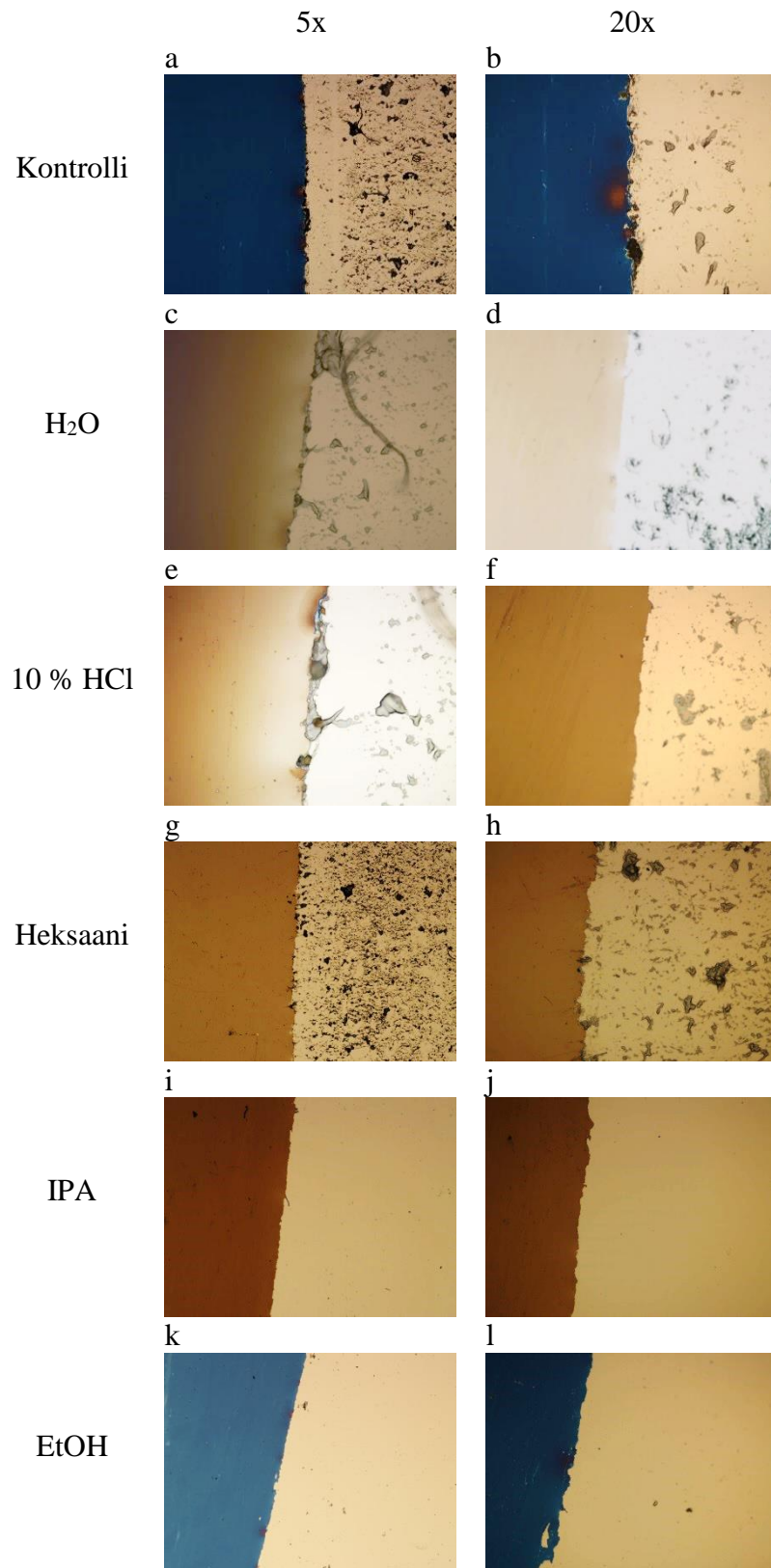


Kuva 61: Kapton®-teipillä passivoitujen näytteiden Al_2O_3 -kalvon kasvunopeus lämpötilan suhteen verrattuna passivoimattomaan kontrolliin.

9.4.2 Epäpuhtauksien poisto substraatilta

Kapton®-teipin liimasta jäävät epäpuhtaudet ovat mahdollisesti haitallisia näytteen sovellutuskohdalle. Tämän vuoksi passivointimateriaalien poistamisen jälkeen epäpuhtaudetkin oli poistettava. Tässä työssä poistaminen tehtiin pitämällä näytettä liuottimessa, minkä jälkeen epäpuhtaudet oli mahdollista poistaa kevyellä mekaanisella hankauksella (KimTech®-paperilla). Työssä myös testattiin, että mikä liuotin toimii tässä tilanteessa parhaiten.

Työssä testattiin viittä eri liuotinta: vesi, 10 % HCl, heksaani, isopropanoli ja etanoli. Koe tehtiin upottamalla jokaiseen liuottimeen kaksi näytettä. Toisesta näytteistä teippi oli irrotettu ja toisessa edelleen kiinni. Näytteitä pidettiin liuottimessa kahden tunnin ajan, minkä jälkeen epäpuhtauksia hangattiin kevyesti samalla liuottimella kostutetulla paperilla. Tulokset arvioitiin sekä silmämääräisesti että optisella mikroskoopilla. Testistä opittiin, että isopropanoli on paras liuotin viidestä testatusta liuottimesta. Sen avulla näyte pystyttiin puhdistamaan lähes täydellisesti (kuvat 62 g ja h). Teipin läsnäolo liuotuksen aikana ei joko vaikuttanut merkittävästi tai huononsi tilannetta. Esimerkiksi heksaani liuotti Kapton®:in irti liimasta jättäen liiman kokonaisuudessaan substraatille.



Kuva 62: Viiden eri liuottimen vaikutus liimajämien poistamiseen. Kuvien substraateilta teippi oli poistettu ennen liuottimeen upottamista. Kuvien c - j kalvo on erivärinen, koska erityisesti liuotuskokeita varten kasvatettu Al_2O_3 -kalvo oli vain 60 nm paksu.

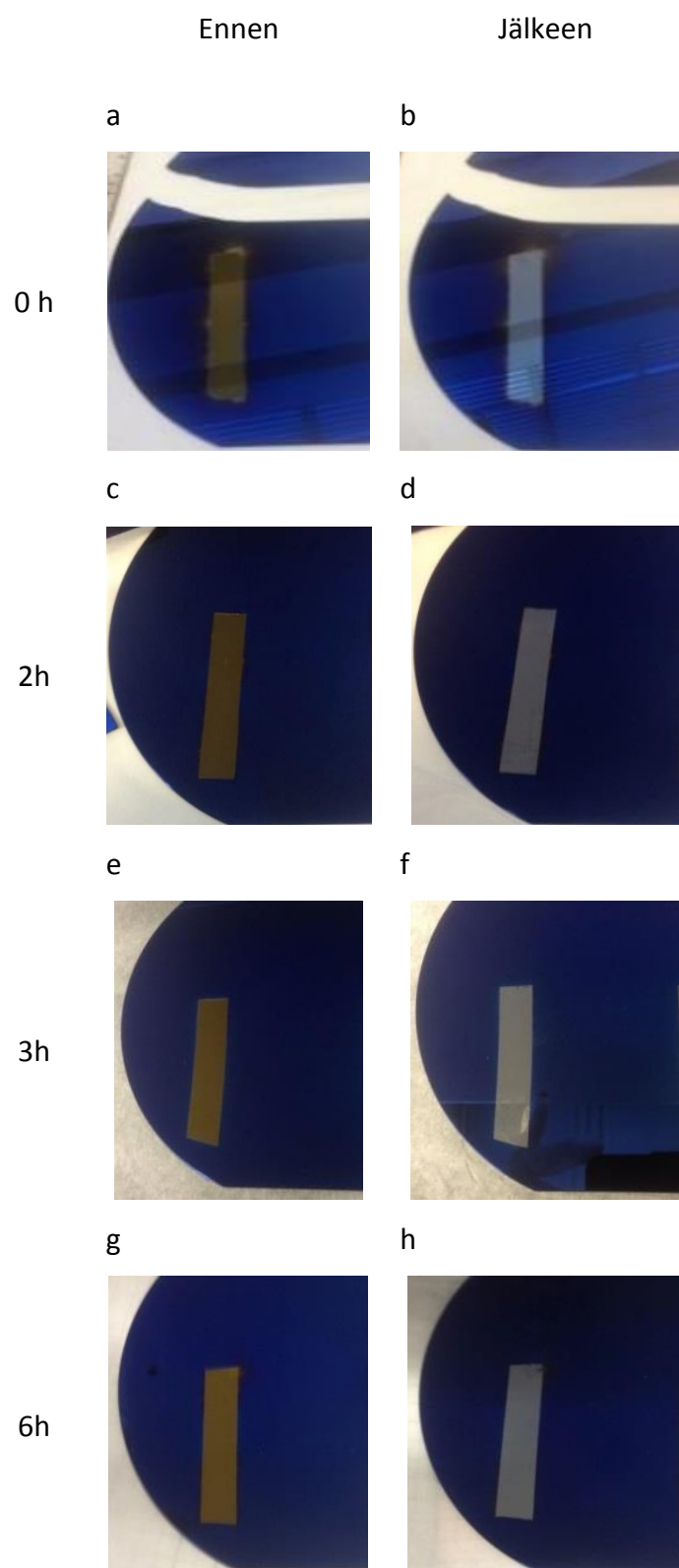
Liutuskokeen jälkeen tehtiin vielä toinen koe, missä selvitettiin liuotusajan vaikutusta. Sama testi toistettiin vain IPA:a käyttäen ja näytteitä liuotettiin muutama sekunti tai 2 tai 72 h. Silmämääräinen tarkastelu riitti arvioimaan, että jo muutaman sekunnin liuotus, jota seuraa kevyt mekaaninen hankaus kostutetulla paperilla, on yhtä tehokas poistamaan epäpuhtaudet substraatin pinnalta kuin 72 h liuotus.

9.4.3 In situ -kuumennuksen vaikutus kalvon kasvuun

Passivointikalvon inerttiyttä yritettiin parantaa näytteen in situ -kuumennuksella, koska kasvatuksen aikana teipin yksi tai useampi komponentti uloskaasuttaa aiheuttaen passivoidun alueen reunalle epätasaisuuksia kalvon paksuuteen. Asiaa yritettiin korjata kuumentamalla näytettä kasvatuslämpötilassa, jotta uloskaasuttava komponentti saataisiin poistettua näytteestä ennen kalvon kasvatuksen aloittamista.

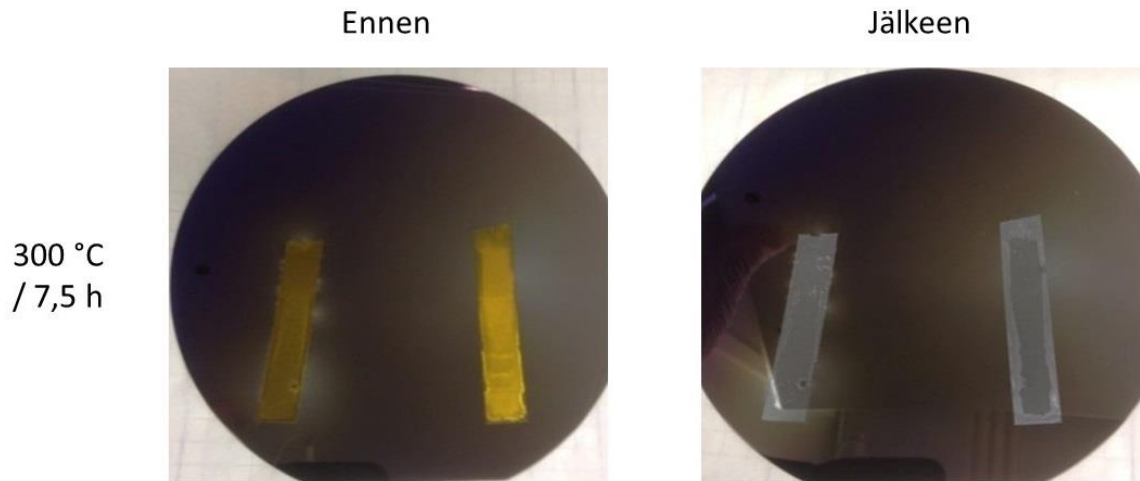
Eri näytteitä kuumennettiin ennen kasvatuksen aloittamista 0, 2, 3 tai 6 h 250 °C lämpötilassa. Kokeeseen valittiin tämä lämpötila, koska ilman esikäsitteilyä (0 h) kasvuun syntyy epätasaisuuksia tässä lämpötilassa. Tulokset arvioitiin silmämääräisesti ja optisella mikroskoopilla.

Tulossarjasta pääteltiin, että 2 h on riittävä aika in situ -kuumennukselle 250 °C kasvatuslämpötilassa (kuva 63). Kahden tunnin jälkeen epätasaisuutta ei enää havaittu. Lyhempiä kuumennusaikoja kuin 2 h ei kokeiltu.



Kuva 63: Kapton® -teipillä passivoituja näytteitä eri in situ -kuumennusajoilla. Kuumennus ja kasvatus tehtiin 250 °C:ssa

Kasvatustemperatuuria yritettiin nostaa vielä 300 °C:seen 7,5 h in situ -kuumennusajalla. Tässä ei kuitenkaan onnistuttu (kuva 64). Tämä tulos oli odotettavissa, sillä Kapton®-teipin valmistajan ilmoittama suurin käyttölämpötila on 260 °C.



Kuva 64: Al_2O_3 -kalvon kasvatusyritys 300 °C kasvatustemperatuurissa 7,5 h in situ -kuumennuksella.

9.5 Parafilm M® -passivointimateriaalina

9.5.1 Passivointikalvon vaikutus kalvon kasvuun

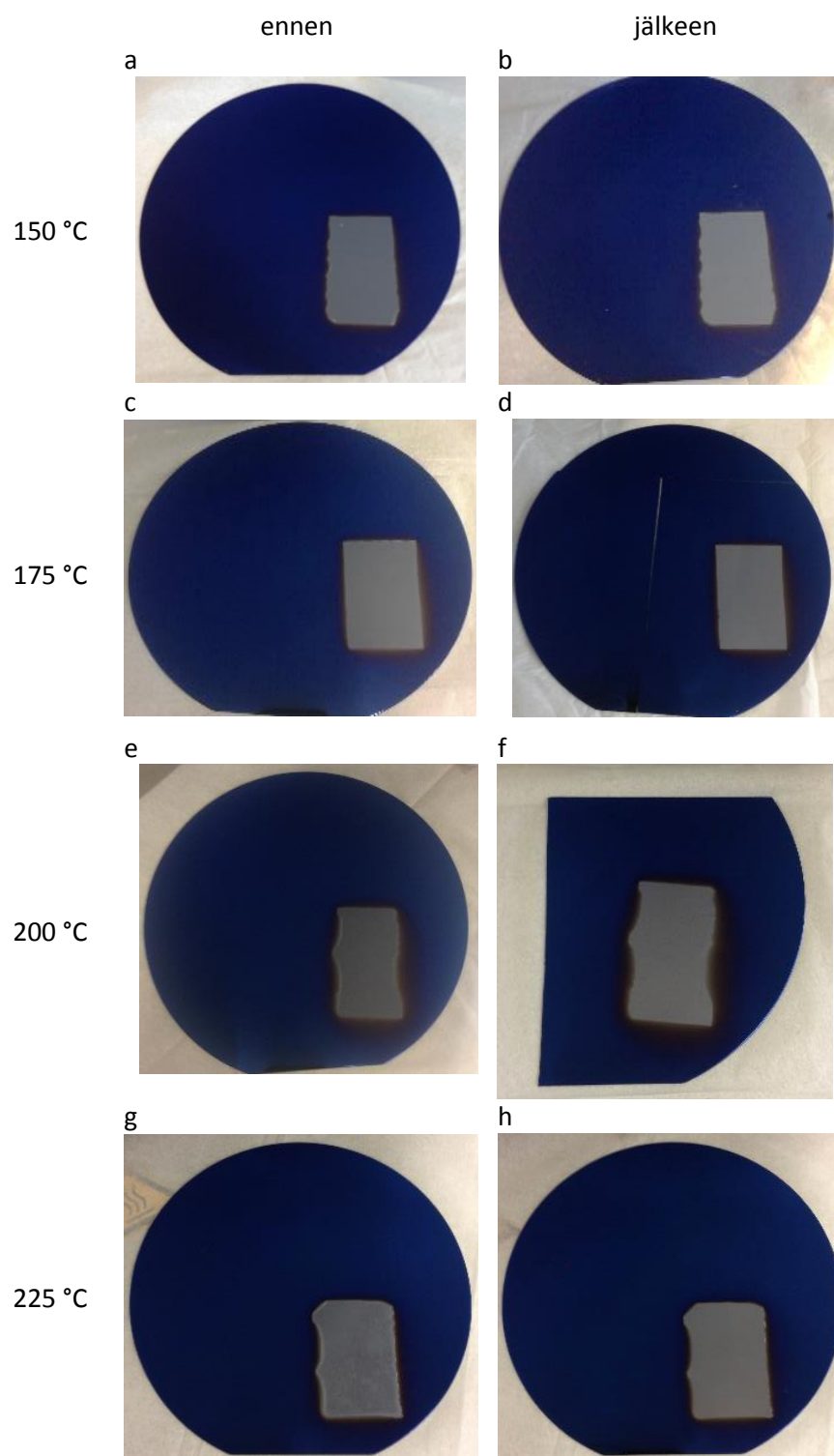
Parafilm M®-laboratoriotiivistekalvon passivointiominaisuuksia ei ollut alun perin tarkoitus tutkia, mutta muiden passivointimateriaalien valmistusvaiheessa tehtyjen huomioiden perusteella tiivistekalvoa päätettiin kokeilla myös ensisijaisena maskina. Parafilm M® -laboratoriotiivistekalvo on kaupallisesti saatavilla oleva olefiinipohjainen elastinen kalvo. Vaikka kalvo itsessään ei kestä korkeita lämpötiloja (valmistajan mukaan korkein käyttölämpötila on 68 °C), ylittäessään korkeimman käyttölämpötilansa kalvo jää erittäin viskoosiksi ja säilyttää täydellisesti muotonsa substraatilla jopa pystysuorassa asennossa. Tämä testattiin kuumentamalla Parafilm M® palasta Si-substraatilla selvästi yli suositellun käyttölämpötilan ja pitämällä substraattia useissa eri horisontaalisesta tasosta poikkeavista orientaatioissa käyttäen asianmukaisia suojavälineitä.

Passivointikalvon asettaminen Si(100)-substraatille oli nopeaa ja helppoa. Asettamisessa seurattiin samoja työvaiheita kuin PDMS-maskien kanssa. Erityistä huomiota kiinnitettiin

kalvon alle jäävien ilmakuplien poistamiseen, sillä niiden aiheuttama uloskaasutus aiheuttaa kasvuun epätasaisuuksia. Parafilm oli myös mahdollista kuvioda tarkasti haluttuun muotoon leikkaamalla sitä esimerkiksi partaveitsellä.

Al₂O₃-ALD-kasvatukset tehtiin samoilla parametreilla kuin muiden materiaalien kanssa lämpötilavälillä 150 - 225 °C. Passivointikalvo kesti ALD-olosuhteet ulkoisesti varsin hyvin, mutta uloskaasuttamisen havaittiin aiheuttavan kalvon paksuusprofiilia (kuva 65). Tämä johtui luultavasti Parafilm M®-rakenteesta, joka koostuu useista eri komponenteista. Osalla komponenteista on matalampi sulamis- ja kiehumispiste, mikä aiheuttaa komponentin uloskaasuttamisen kalvosta. Ilmiötä kompensoitiin ennen kasvatusta tehdyllä in situ -kuumennuksella. Tällöin uloskaasuttavat komponentit saadaan poistettua ennen kasvatusta, jolloin kasvussa ei enää synny epätasaisuuksia.

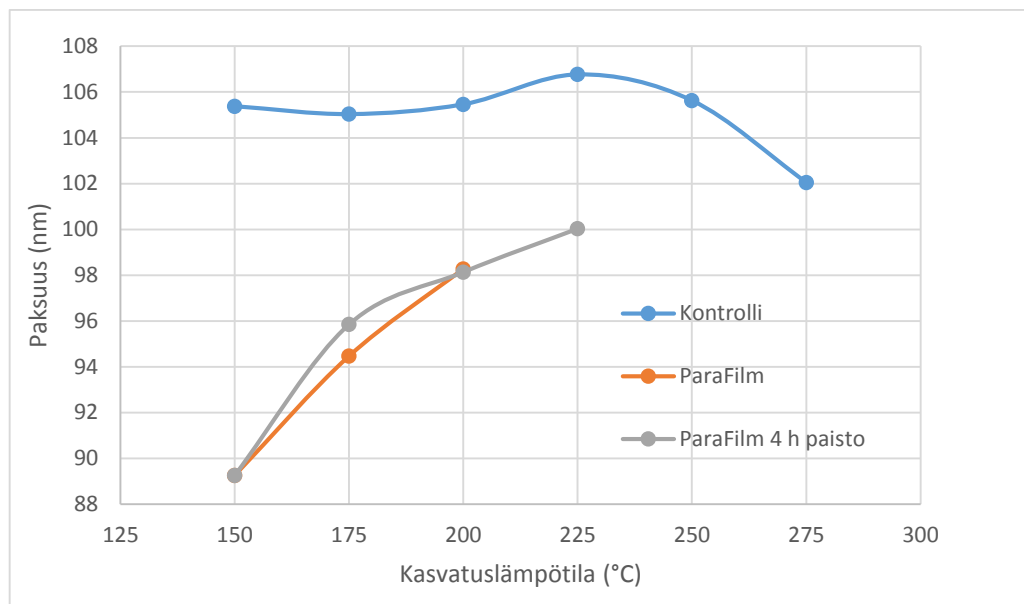
Tuloksista nähdään, että passivointikalvo onnistuu ehkäisemään kalvon kasvun halutulta alueelta tehokkaasti (kuva 65). Maskien ympärillä on havaittavissa hieman epätasaisuutta kalvossa (ruskea alue maskin lähistöllä), mikä todennäköisesti johtuu yhden tai useamman passivointikalvon komponentin uloskaasuttamisesta. Passivoidun alueen rajan tarkkuuteen vaikutti se, miten tiiviisti passivointikalvo kiinnitettiin substraattiin. Jos kontakti ei ollut tiivis, passivointikalvo käpristyi kuumentuessa (kuvat 65 a ja e).



Kuva 65: Parafilm M® -passivointikalvon avulla saavutetut tulokset. Kuvien g ja h näytettä oli kuumennettu in situ 4 h ajan.

Kasvatuksen jälkeen kalvo pystyttiin poistamaan verrattain vaivattomasti ilman liuottimien käyttöä hivuttamalla spaattelin lapa passivointikalvon alle ja ”kuorimalla” kalvo pois. Poistamisen jälkeen substraatilla ei havaittu jätteitä, eikä poistaminen vahingoittanut kasvatettua kalvoa. Passivointikalvoa ei voitu käyttää uudestaan.

Kalvon kasvussa havaittiin sama ilmiö kasvunopeuden hidastumisessa matalissa lämpötiloissa, mikä on todettu muillakin passivointimateriaaleilla (kuva 66). Kuvaajasta nähdään, että in situ -kuumentaminen ei vaikuta Al_2O_3 -kalvon kasvunopeuteen merkittävästi, vaikka se muuten parantaa Parafilm M[®]:n ominaisuuksia passivointimateriaalina. Kasvunopeuksissa Parafilm M[®]:n kanssa toistuu sama ilmiö kuin muillakin passivointimateriaaleilla, mikä näkyy 6,8 - 15,3 % hitaampana kalvon kasvuna.

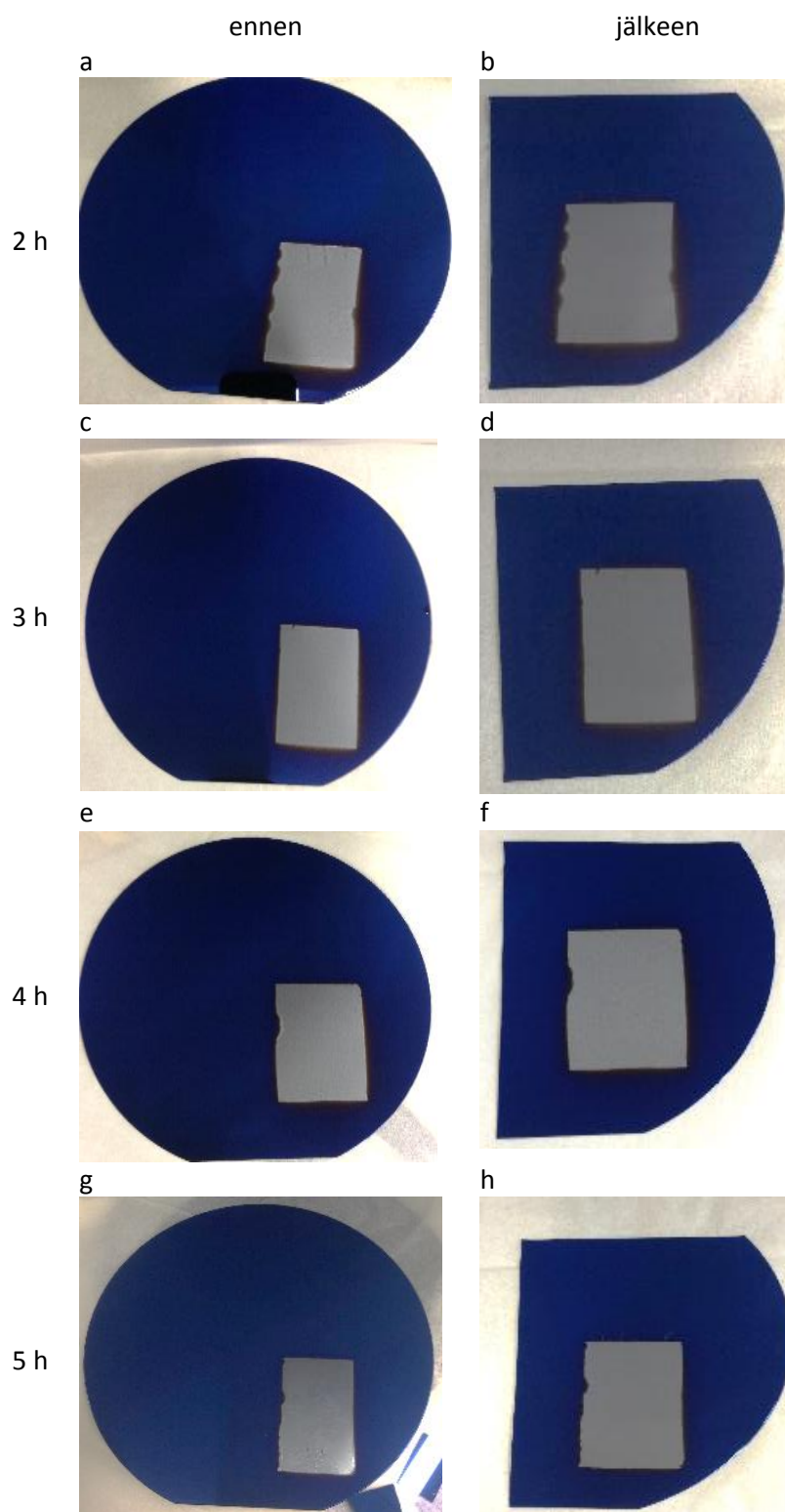


Kuva 66: Parafilm M[®] -kalvolla passivoitujen näytteiden kalvon paksuudet eri kasvatuslämpötiloissa.

9.5.2 In situ -kuumennuksen vaikutus kalvon kasvuun

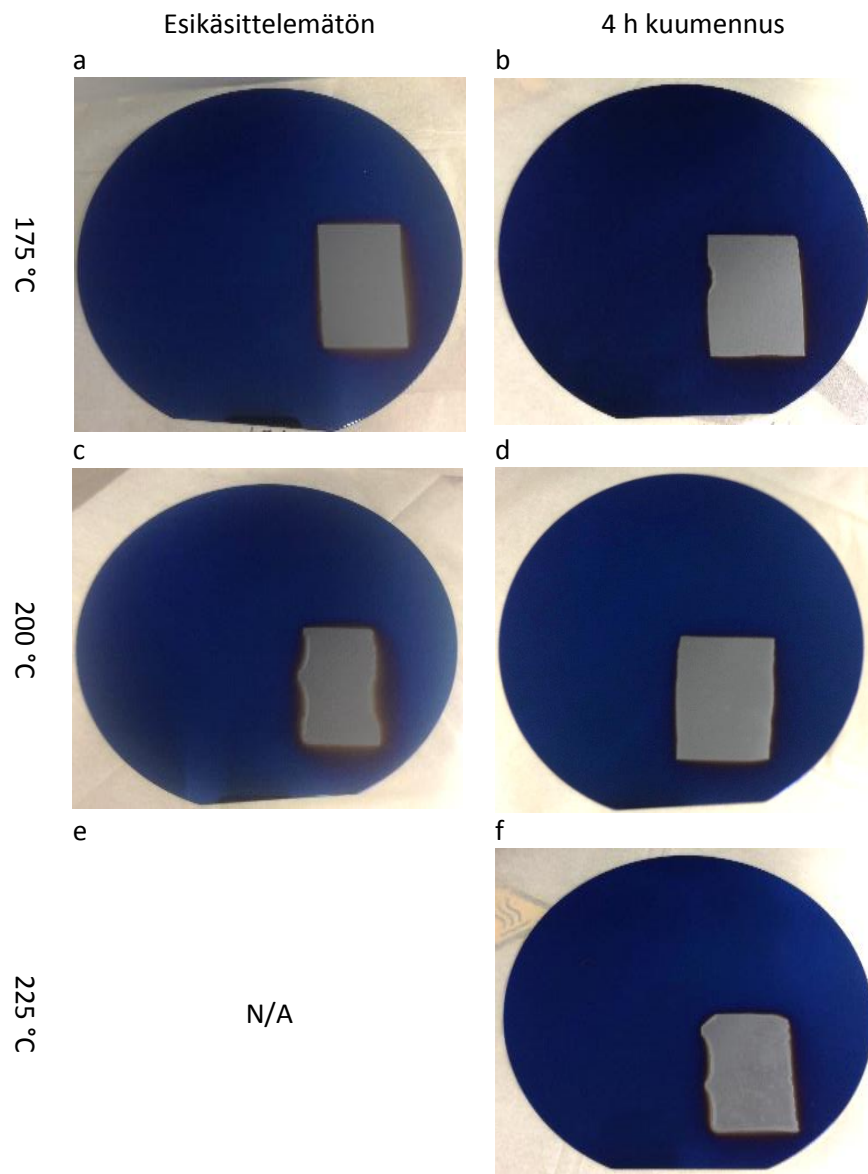
Parafilm M®:n kasvatuslämpötila-aluetta pyrittiin kasvattamaan Kapton®-teipin tapaan in situ -kuumennuksella. Koska kaupallinen tuote koostuu useista erimittaisista olefiineista, joiden sulamis- ja kiehumispisteet eroavat toisistaan. Matalalla kiehuvat komponentit saattavat siis uloskaasuttaa ja samalla tuottaa epätasaisuuksia kalvon kasvuun.

In situ -kuumennuksen aikaa optimoitiin tekemällä ALD-kasvatus 175 °C:ssa, koska tässä lämpötilassa ilman kuumennusta kasvatettuihin näytteisiin muodostuvat epätasaisuudet pystyy erottamaan (kuva 65 d). Kuumennuksen kestoa vaihdeltiin 2 - 5 tunnin välillä ja todettiin, että 4 h on sopiva aika in situ -kuumennukselle (kuva 67). Passivoinnin laadussa voidaan nähdä selvä parantuminen kasvavan kuumennusajan myötä.



Kuva 67: Kuumennusajan vaikutus passivointikalvon aiheuttamaan kalvon epätasaisuuteen. Kaikki kasvatukset tehtiin 175 °C lämpötilassa.

Kun verrataan vierekkäin lämpöesikäsiteltyjä ja esikäsittelemättömiä näytteitä, voidaan tehdä johtopäätös, että esikäsiteltyt näytteet suoriutuvat paremmin kaikissa kasvatuslämpötiloissa (kuva 68). Lisäksi esikäsitellyllä näytteellä kasvattaminen pystyttiin tekemään korkeammassa lämpötilassa (kuva 68 f). Optimoimalla prosessia edelleen enimmäiskasvatuslämpötilaa pystytään ehkä nostamaan vielä korkeammaksi.



Kuva 68: Esikäsittelemättömien sekä esikäsiteltyjen näytteiden vertailu eri kasvatuslämpötiloissa.

9.6 Huopakynän jälki passivointimateriaalina

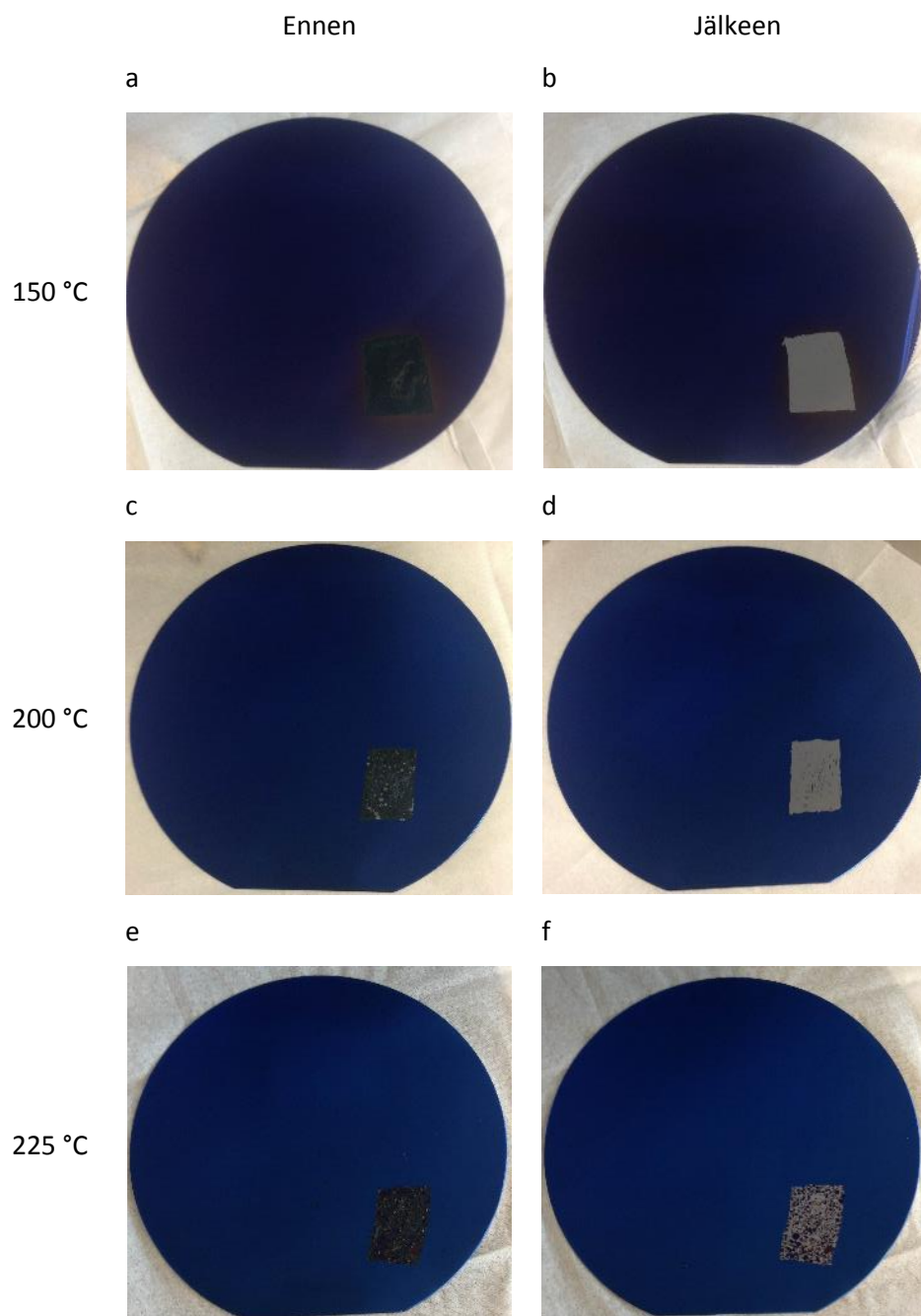
9.6.1 Passivoinnin vaikutus kalvon kasvuun

Alueelektiivistä ALD:ta yritettiin saavuttaa myös käyttäen alueen passivointiin Stabilo® OHPen Universal Permanent -huopakynää. Menetelmällä yritettiin saavuttaa mahdollisimman nopea ja kustannustehokas tapa kuvioda passivoitava alue. Alueen kuvioiminen tehtiin värittämällä passivoitava alue Si(100)-substraatilta huopakynällä. Huopakynän muste tarttui melko hyvin kiillotetun piin pintaan ja koko alueen täydellinen värittäminen oli vaivatonta ja helppoa sekä tarkkaa. Suuremmassa mittakaavassa tämä voitaisiin tehdä tulostamalla kuvio suoraan substraatille, mikä olisi myös tarkempaa.

Alueen passivointi tapahtuu todennäköisesti huopakynästä jäävän hartsin ansiosta. Huopakynän muut komponentit ovat väripigmentti ja liuottimena toimiva alkoholiyhdiste. Alkoholin voidaan olettaa haihtuvan viimeistään ALD-olosuhteissa ja pigmentin havaittiin häviävän tai muuttuvan kasvatuksen aikana (kuva 69). Näistä havainnoista on päätelty hartsin aiheuttavan pinnan passivoimisen.

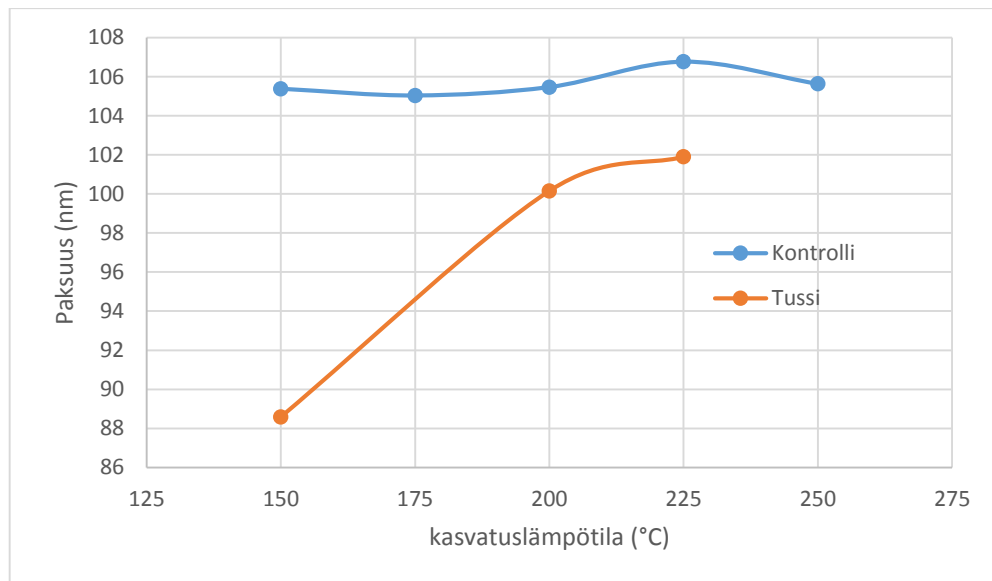
Kasvatukset passivoiduille näytteille onnistuivat hyvin, vaikka maskimateriaalin huomattiin muuttuvan kasvatuksen aikana. Passivointimateriaali suoriutui kiitettävästi matalissa lämpötiloissa (150 - 200 °C). Se ei aiheuttanut epätasaisuuksia kasvuun, joten haihtuvat komponentit ovat luultavasti poistuneet ennen kasvatusta. Epätasaisuuksia kasvuun ei myöskään syntynyt edes silloin, kun kasvatuslämpötila oli selvästi materiaalin enimmäislämpötilan yläpuolella.⁸⁹

Materiaali suoriutui hyvin passivoinnissa matalammissa lämpötiloissa ja se pystyttiin poistamaan kasvatuksen jälkeen helposti. Korkeammassa lämpötilassa (225 °C) materiaalin passivointiominaisuudet eivät enää olleet tyydyttävällä tasolla ja kalvoa kasvoi osittain sen läpi (kuva 69 f), eikä materiaalin poistaminenkaan onnistunut yhtä helposti. Vaikka materiaalin passivointiominaisuudet pettivät, se ei aiheuttanut havaittavaa epätasaisuutta kalvon kasvuun passivoidun alueen ulkopuolella.



Kuva 69: Stabilo® OHPen Universal Permanent -huopakynällä passivoitujen näytteiden suoriutuminen ALD-kasvatuksessa. Kuvassa d näkyvät jäänteet ovat läpikasvanutta kalvoa, mikä on johtunut virheistä passivointikerroksen valmistuksessa.

Onnistuneen kasvatuksen jälkeen maskimateriaali poistettiin vähällä vaivalla huuhtelemalla näytteen pintaa etanolilla ja hankaamalla kevyesti etanolilla kastellulla KimTech® -paperilla. Maskin hajoaminen ei vaikuttanut kalvon kasvuun maskin ulkopuolisella alueella, mikä varmistettiin XRR-mittauksilla. Mittauksista nähtiin kalvon kasvun noudattavan havaittua trendiä kasvatuslämpötilan suhteen (kuva 70). Rajallisen ajan vuoksi mittauksia useammissa olosuhteissa ei ehditty tehdä.



Kuva 70: Stabilo® OHPen Universal Permanent -huopakynällä passivoitujen näytteiden kalvojen paksuuksia verrattuna passivoimattomien näytteiden kalvojen paksuuksiin.

10 Yhteenveto

Tässä työssä on osoitettu miten polymeerejä pystytään käyttämään hyödyksi alueelektiivisissä ALD-sovelluksissa nano-, mikro- ja makromittakaavassa. Polymeerejä, kuten PMMA:ta, on käytetty jo pitkään perinteisten kuviointimenetelmien yhteydessä. Viime vuosikymmenenä polymeerejä on otettu laajemmin käyttöön tarkemman resoluution nanokuvioinneissakin. Näihin sovelluksiin, jotka kattavat kuviointimenetelmiä litografisista menetelmistä aina lohkokopolymeeri-litografiaan, on perehdytty syvemmin tämän työn kirjallisuuskatsauksessa.

Merkittävästi suurin osa kirjallisuudesta ja kirjallisuuskatsauksesta keskittyy nano- ja mikromittakaavan kuviointiin ja mahdollisimman suureen resoluutioon. Näiden päämääränä ovat pienemmän kokoluokan elektroniikkasovellukset ja valmistusprosessien parantaminen. Aluetta on viimeisten vuosikymmenien aikana tutkittu paljon ja suuria edistysaskeleita on otettu. Suurimman resoluution selektiiviset prosessit ovat saavuttaneet 5 nm kuviointitarkkuuden.

Tämän työn kokeellisen osuuden päämääränä on kuitenkin ollut makroskooppinen alueelektiivisyys polymeerikalvoilla passivoimisen avulla sekä uusien, käytännöllisten ja edullisten passivointimateriaalien löytäminen. Kasvun passivointi suurilta alueilta on useissa sovelluksissa tärkeää. Koska ALD:n luonteen mukaisesti ohutkalvo kasvaa kaikille saavutettaville pinnoille tasaisesti, se kasvaa useasti myös substraatin kääntöpuolelle, mikä ei aina ole tavoitteena. Tällöin tarvitaan menetelmää, jonka avulla pystytään helposti, nopeasti ja edullisesti passivoimaan suuria alueita ALD-kasvulta.

Mekaaniset maskit ovat houkutteleva vaihtoehto, sillä ne pystytään asettamaan ja poistamaan nopeasti suurilta alueilta vähillä työvaiheilla. Tässä työssä polymeerejä on käytetty diffuusioesteinä lähtöaineille, mikä estää kalvon ydintymisen passivoidulle alueelle. Polymeerikalvoja on myös helppo tehdä liuoksesta tai asettaa elastomeerina suurillekin alueille.

Tämä työ keskittyi seuraaviin materiaaleihin: PVP, PMMA, PDMS, Parafilm M®, sekä huopakynään (musta Stabilo® OHPen Universal Permanent). Lisäksi tutkittiin PVP:n, PMMA:n, ja PDMS:n komposiitteja, jotka valmistettiin lisäämällä niihin PTFE-jauhetta.

PTFE:n lisäys kasvatti polymeerikalvojen lämpötilan kestävyyttä ja pinnan hydrofobisuutta, mikä oletettavasti auttoi estämään lähtöaineiden (varsinkin veden) diffuusiota komposiittikalvoon ja mahdollisti ohuimmat passivointikerrokset.

PVP/PTFE-komposiittipolymeerillä onnistuttiin passivoimaan tarkasti suuria alueita substraatilta vähällä vaivalla ja laajalla kasvatuslämpötilavälillä. Komposiittipolymeerikalvo (10/1 massa-%) passivoi näytettä kiitettävästi aina 275 °C:seen asti. Kalvo kasvoi passivoidulle näytteelle tasaisena, eikä silminnähtävää epätasaisuutta kasvussa ollut havaittavissa. Tarkemmat kalvon paksuusmittaukset paljastivat kalvon kasvunopeuden hidastuneen passivoimattomaan näytteeseen verrattuna huomattavasti. Varsinkin matalissa kasvatuslämpötiloissa (150-200 °C), kasvu saattoi olla hidastunut jopa 16,5 %. Sama trendi havaittiin kaikilla passivointimateriaaleilla. PVP-polymeerikalvo oli myös helppo poistaa näytteeltä kasvatuksen jälkeen PVP:n vesiliukoisuuden ansiosta.

PMMA/PTFE-komposiittipolymeeri käyttäytyi ja suoriutui hyvin samankaltaisesti kuin PVP-vastakappaleensa. PMMA/PTFE (2/2 massa-%)-komposiittipolymeerikalvolla pystyttiin tekemään kasvatuksia kaikkein korkeimmassa lämpötilassa (325 °C) ja se suoriutui hyvin vielä 300 °C:ssa, mikä on erittäin korkea lämpötila polymeereille. Koska PMMA ei ole vesiliukoinen, sen poistaminen lämpimässä asetonissa ultraäänikylvyssä kesti pidempään kuin PVP-kalvojen. Passivointikalvo onnistuttiin silti poistamaan vahingoittamatta kasvatettua kalvoa.

PDMS-elastomeeriä on selektiivisissä ALD-sovelluksissa perinteisesti käytetty μ CP-leimasimena SAM:eja kuvioitaessa. Tässä työssä PDMS-elastomeeriä käytettiin maskimateriaalina. Erittäin ohuita (< 1 mm) PDMS-liuskoja valmistettiin itse ja asetettiin substraatille tiiviisti. PDMS:n etu muihin polymeereihin verrattuna oli se, että huolellisesti asetettua ja poistettua maskia pystyttiin käyttämään uudestaan useita kertoja. Haittapuolena oli rajoitetumpi kasvatuslämpötilaväli sekä tarkemmissa mittauksissa havaittu maskin tuottama epätasaisuus kasvussa (noin 5 % ohuempi kalvo maskin lähellä). Kumpaaakin ongelmaa pystyttiin lievittämään merkittävästi lisäämällä elastomeeriin valmistusvaiheessa PTFE-jauhetta, jolloin enimmäiskäyttölämpötila nousi 225 °C:seen ja kasvun aikaiset epätasaisuudet jäivät vähäisiksi.

Passivointimateriaaleiksi käytettiin myös kaupallisesti saatavilla olevia tuotteita, joiden alkuperäisiin käyttötarkoituksiin ei kuulunut ASALD. Yksi näistä materiaaleista oli Kapton®-polyimidistä valmistettu teippi. Teipin etuna oli se, että se oli helppo saada tiukasti kiinni substraattiin liimapintansa ansiosta. Liimapinta oli myös materiaalin haittapuoli. Maskia poistettaessa substraatille jäi epäpuhtauksia silikonipohjaisesta liimasta. Epäpuhtaudet pystyttiin kuitenkin poistamaan kohtuullisen helposti liuottamalla ja kevyellä mekaanisella hankauksella. Toisena haittapuolena oli voima, mikä maskin poistamiseen vaadittiin tutkimuksessa käytetyiltä Si-substraateilta. Tämä ei ollut suuri ongelma, mutta se saattaa rajoittaa teipin käytettävyyttä herkemmissä sovelluksissa. Kapton®-teippi passivoi peittämänsä pinnan ilman esikäsittelyä 225 °C:een asti ja 250 °C:een asti 2 h lämpöesikäsittelyllä. Tätä korkeammilla kasvatuslämpötiloilla passivointi ei onnistunut. Onnistuneissa kasvatuksissa passivoidun alueen raja oli erittäin tarkka ja terävä.

Työssä päädyttiin myös testaamaan parafilm M® -laboriotiivistekalvoa ja huopakynän (musta Stabilo® OHPen Universal Permanent) passivointiominaisuuksia. Kummatkin materiaalit onnistuivat kiitettävästi passivoimaan näytteet lämpötilavälillä 150 - 225 °C. Vaikka näillä ei ylletty samoihin enimmäislämpötiloihin kuin komposiittipolymeereillä, materiaalien etuna oli kustannustehokkuus ja saatavuus (kaupallisia tuotteita), maskien tehokas lift-off sekä passivoitujen alueiden helppo kuvioitavuus. Oikealla esikäsittelyllä materiaalit tuottivat yhtälailla tasapaksut kalvot ja kasvunopeudet kuin komposiittipolymeerit.

Työssä löydettiin useita materiaaleja, joita voi käyttää makroskooppisen mittakaavan aluepassivoinnissa ALD-kasvatuksissa. Rajoitetun ajan vuoksi kaikkia materiaaleja, (parafilm M® ja huopakynä) ei ehditty tutkia riittävästi ja verrattain pienellä lisätutkimuksella niiden suorituskykyä saatetaan pystyä merkittävästi parantamaan.

11 Lähteet

- [1] Puurunen, R.: "Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process", J. Appl. Phys., 97, 121301, 2005
- [2] Putkonen, M.: "ALD Applications Beyond Outside IC Technology - Existing and Emerging Possibilities", ECS Trans., 25, 143-155, 2009
- [3] Maula, J.: "Atomic layer deposition for industrial optical coatings", Chin. Opt. Lett., 8, 53-58, 2010
- [4] Leskelä, M.; Niinistö, J.; Ritala, M. *Comprehensive Materials Processing*, 4. p., Elsevier, USA, 2014, s. 101-123
- [5] Ritala, M.; Leskelä, M. *Handbook of Thin Film Materials*, 1.p., Academic, USA, 103-153, 2002, s. 103-159
- [6] Puurunen, R.; Vandervorst, W.: "Island growth as a growth mode in atomic layer deposition: A phenomenological model", J. Appl. Phys., 96, 7686, 2004
- [7] Tromp, R.; Ross, F.; Reuter, M.: "Instability-Driven SiGe Island Growth", Phys. Rev. Lett., 84, 4641, 2000
- [8] Kaiser, N.: "Review of the fundamentals of thin-film growth", Appl. Opt., 41, 3053-3060, 2002
- [9] Elam, J et al. "Atomic layer deposition of palladium films on Al₂O₃ surfaces", Thin Solid Films, 515, 1664–1673, 2006
- [10] Venables, J.; Spillert, G.; Hanbucken, M.: "Nucleation and growth of thin films", Rep. on Prog. Phys., 47, 399-459, 1984
- [11] Suntola, T.: "Atomic layer epitaxy", Thin Solid Films, 216, 84-89, 1992
- [12] Miikkulainen, V.; Ritala, M.; Leskelä, M.; Puurunen, R.: "Crystallinity of inorganic films grown by atomic layer deposition: Overview and general trends", J. Appl. Phys., 113, 021301, 2013
- [13] Biercuk M. et al: "A Low-Temperature Atomic Layer Deposition Liftoff Method for Microelectronic and Nanoelectronic Applications", Appl. Phys. Lett., 83, 2405-2407, 2003
- [14] Wilson, C.; Grubbs, R.; George S.: "Nucleation and Growth during Al₂O₃ Atomic Layer Deposition on Polymers", Chem. of Mater., 17, 5625-5634, 2005
- [15] Sinha, A.; Hess, D.; Henderson, C.: "Transport behavior of atomic layer deposition precursors through polymer masking layers: Influence on area selective atomic layer deposition", J. Vac. Sci. Technol., B 25, 1721-1729, 2007
- [16] Sinha, A.; Hess, D.; Henderson, C.: "Area selective atomic layer deposition of titanium dioxide: Effect of precursor chemistry", J. Vac. Sci. Technol., B 24, 2523-2532, 2006

- [17] Groner, M.; Fabreguette, F. Elam, J. George, S.: "*Low-Temperature Al₂O₃ Atomic Layer Deposition*" Chem. Mater., 16, 639–645, 2004
- [18] Mackus A.; Bol A.; Kessels W.: "*The use of atomic layer deposition in advanced nanopatterning*", Nanoscale, 6, 10941-10960, 2014
- [19] Lee H.; Stacey F. *Atomic Layer Deposition of Nanostructured Materials*, 1. p, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, USA, 2012, s. 194-225
- [20] Mimura, Y.; Ohkubo, T.; Takeuchi, T.; Sekikawa, K.: "*Deep-UV Photolithography*", Jap. J. Appl. Phys., 17, 541-550, 1978
- [21] Horiuchi, S.; Takashi, F.; Hayakawa, T.; Nakao, Y.: "*Nanopatterning of Metal Nanoparticles via UV Photolithography*", Adv. Mater., 15, 1449-1452, 2003
- [22] Raajimaker I.: "*Current and Future Applications of ALD in Micro-electronics*", ECS Trans., 41, 3-17, 2011
- [23] Lin, C.; Lee, G.; Chang, B.; Chang, G.: "*A new fabrication process for ultra-thick microfluidic microstructures utilizing SU-8 photoresist*", J. Micromech. Microeng, 12, 590-597, 2002
- [24] Pease, R.: "*Electron beam lithography*", Contemp. Phys., 22, 265-290, 1981
- [25] Grigorescu, A.; Hagen, C.: "*Resists for sub-20-nm electron beam lithography with a focus on HSQ: state of the art*", Nanotechnology, 20, 1-31, 2009
- [26] Vieu, C.; Carcenac, F.; Pepin, A.; Chen, Y.: "*Electron beam lithography: resolution limits and applications*", Appl. Surf. Sci., 164, 111-117, 2000
- [27] Pimpin, A.; Srituravanich, W.: "*Review on Micro- and Nanolithography Techniques and their Applications*", Eng. J., 16, 38-55, 2012
- [28] Chou, Y.; Krauss, p.: "*Imprint Lithography with Sub-10 nm Feature Size and High Throughput*", Elsevier, Microelectron. Eng., 35, 237-240, 1997
- [29] Jiang, X.; Chen, P.; Bent, S.: "*Spatial control over atomic layer deposition using microcontact-printed resists*", Surf. Coat. Technol., 201, 8799-8807, 2007
- [30] Färm, E.; Kemell, M.; Ritala, M.; Leskelä, M.: "*Selective-area atomic layer deposition with microcontact printed self-assembled octadecyltrichlorosilane monolayers as mask layers*", Thin Solid Films, 517, 972-975, 2008
- [31] Jang, S.; Choi, D.; Kim, S.; Jeong, J.; Lee, E.; Yang, S.: "*Nanoscale Pd Line Arrays Using Nanocontact Printed Dendrimers*", Langmuir, 22, 3326-3331, 2006
- [32] Selvaraj, S.; Parulekar, J.; Takoudis.: "*Selective atomic layer deposition of zirconia on copper patterned silicon substrates using ethanol as oxygen source as well as copper reductant*", J. Vac. Sci. Technol., A 32, 010601, 2014
- [33] Park, K.; Seo, E.; Do, Y.; Kim, K.; Sung, M.: "*Light Stamping Lithography: Microcontact Printing without Inks*", J. Am. Chem. Soc., 128, 858-865, 2006

- [34] Sinha, A.; Hess, D.; Henderson, C.: "*Area-selective ALD of Titanium Dioxide Using Lithographically defined Poly(methyl methacrylate) Films*", J. Electrochem. Soc, 153, G465-G469, 2006
- [35] Puuronen, R.; Vandervorst, W.: "Island growth as a growth mode in atomic layer deposition: A phenomenological model", J. Appl. Phys., 96, 7686, 2004
- [36] Jiang, X.; Bent, S.: "*Area-Selective ALD with Soft Lithographic Methods: Using Self-Assembled Monolayers to Direct Film Deposition*", J. Phys. Chem, C 113, 17613-17625, 2009
- [37] Bigelow, W.; Pickett, D.; Zisman, W.: "Oleophobic monolayers: I. Films adsorbed from solution in non-polar liquids", J. Colloid Sci., 1, 513-538, 1946
- [38] Yan, M.; Koide, Y.; Babcock, J.; Markworth, P.; Belot, J.; Marks, T.; Chang, R.: "*Selective-area atomic layer epitaxy growth of ZnO features on soft lithography-patterned substrates*", Appl. Phys. Lett., 79, 1709, 2001
- [39] Liu, J.; Mao, Y.; Lan, E.; Banatao, D.; Forse, G.; Lu, J.; Blom, H.; Yates, T.; Dunn, B.; Chang, J.: "*Generation of Oxide Nanopatterns by Combining Self-Assembly of S-Layer Proteins and Area-Selective Atomic Layer Deposition*", J. Am. Chem. Soc., 130, 16908-16913, 2008
- [40] Baumeister, B.; Wildhaber, I.; Phipps, B.: "Principles of organization in eubacterial and archaeobacterial surface proteins", Can. J. Microbiol, 35, 215-227, 1989
- [41] Lee, H.; Kim, J.; Kim, H.; Kim, W.; Lee, J.; Hwang, I.: "*Degradation of the Deposition Blocking Layer During Area-Selective Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition of Cobalt*", J. Kor. Phys. Soc., 56, 104-107, 2010
- [42] Mackus, A.; Thissen, N.; Mulders, J.; Trompenaars, P.; Verheijen, M.; Bol, A.; Kessels W.: "*Direct-Write Atomic Layer Deposition of High-Quality Pt Nanostructures: Selective Growth Conditions and Seed Layer Requirements*", J. Phys. Chem, C 117, 10788-10798, 2013
- [43] Mackus, A.; Dielissen, S.; Mulders, J.; Kessels W.: "*Nanopatterning by direct-write atomic layer deposition*", Nanoscale, 4, 4477-4480, 2012
- [44] Främ, E.; Lindroos, S.; Ritala, M.; Leskelä, M.: "*Microcontact Printed RuOx Film as an Activation Layer for Selective-Area Atomic Layer Deposition of Ruthenium*", Chem. Mater., 24, 275-278, 2012
- [45] Dasgupta, N.; Jung, H.; Trejo, O.; McDowell, M.; Hryciw, A.; Brongersma, M.; Sinclair, R.; Prinz, F.: "*Atomic Layer Deposition of Lead Sulfide Quantum Dots on Nanowire Surfaces Nano Lett.*", 11, 934-940, 2011
- [46] Langston, M.; Usui, T.; Prinz, F.: "*Mechanical masking of films deposited by atomic layer deposition*", J. Vac. Sci. Technol., A 30, 01A153, 2012
- [47] Färm, E.; Kemell, M.; Ritala, M.; Leskelä, M.: "*Selective-Area Atomic Layer Deposition Using Poly(methyl methacrylate) as a Passivation Layer*", J. Phys. Chem, C 112, 15791-15795, 2008

- [48] Färm, E.; Kemell, M.; Santala, E.; Ritala, M.; Leskelä, M.: "*Selective-Area Atomic Layer Deposition Using Poly(vinyl pyrrolidone) Films as Mask Layers*", J. Electrochem. Soc., 157, K10-K14, 2010
- [49] PVP Safety Data Sheet (Sigma-Aldrich) (luettu 15.7.2015)
- [50] Nishil. T.; Wang T.: "*Melting Point Depression and Kinetic Effects of Cooling on Crystallization in Poly(vinylidene fluoride)-Poly (methyl methacrylate) Mixtures*", Macromolecules, 8, 909-915, 1975
- [51] Tang, C. et al.: "*Preparation of Curled Microfibers by Electrospinning with Tip Collector*", Chin. Phys. Lett., 28, 056801, 2011
- [52] Kim, G.-M.; Lee, S.-M.; Michler, H.; Roggendorf, H.; Gösele, U.; Kenz, M.: "*Nanostructured Pure Anatase Titania Tubes Replicated from Electrospun Polymer Fiber Templates by Atomic Layer Deposition*", Chem. Mater., 20, 3085–3091, 2008
- [53] Santala, E.; Kemell, M.; Ritala, M.; Leskelä, M.: "*The preparation of reusable magnetic and photocatalytic composite nanofibers by electrospinning and atomic layer deposition*", Nanotechnology, 20, 035602, 2009
- [54] Niklaus, F.; Enoksson, P.; Kälvesten, E.; Stemme, G.: "*Low-temperature full wafer adhesive bonding*", J. Micromech. Microeng, 11, 100-107, 2001
- [55] PMMA Safety Data Sheet (Sigma-Aldrich) (luettu 15.7.2015)
- [56] Kääriäinen, T.; Cameron, D.; Tanttari, M.: "*Adhesion of Ti and TiC Coatings on PMMA Subject to Plasma Treatment: Effect of Intermediate Layers of Al₂O₃ and TiO₂ Deposited by Atomic Layer Deposition*", Plasma Processes Polym., 6, 631-641, 2009
- [57] Moon, H et al.: "*Atomic Layer Deposition Assisted Pattern Multiplication of Block Copolymer Lithography for 5 nm Scale Nanopatterning*" Adv. Funct. Mater., 24, 4343-4348, 2014
- [58] Tseng, Y.; Peng, Q.; Ocola, L.; Elam, J.; Darling, S.: "*Enhanced Block Copolymer Lithography Using Sequential Infiltration Synthesis*", J. Phys. Chem., C 115, 17725-17729, 2011
- [59] Tallegas S. et al.: "*Block copolymer technology applied to nanoelectronics*", Phys. Status Solidi, C 10, 1195-1206, 2013
- [60] DuPont Teflon® PTFE Properties Handbook, julkaistu 7/96 (luettu 24.4.2015)
- [61] http://www.accudynetest.com/polymer_surface_data/ptfe.pdf (luettu 3.1.2016)
- [62] Zampetti, E. et al.: "*Flexible sensorial system based on capacitive chemical sensors integrated with readout circuits fully fabricated on ultra-thin substrate*", Sens. Actuators, B 155, 768-774, 2011
- [63] Bonnefoi, L.; Simon, P.; Fauvarque, J F.; Sarrazin, C.; Sarrau, J F.; Dugast, A.: "*Electrode compositions for carbon power supercapacitors*", J. Power Sources, 80, 149-155, 1999

- [64] Cheng, S.; Liu, H.; Logan, B.: *"Increased performance of single-chamber microbial fuel cells using an improved cathode structure"*, Electrochem. Commun., 8, 489-494, 2006
- [65] Halbur, J.; Padbury, R.; Jur, J.: *"Induced wetting of polytetrafluoroethylene by atomic layer deposition for application of aqueous-based nanoparticle inks"*, Mater. Lett., 101, 25-28, 2013
- [66] FLUO HT° Safety Data Sheet (Micropowders Inc.) (luettu 1.4.2015)
- [67] Purser, D.: *"Recent Development in Understanding the Toxicity of PTFE Thermal Decomposition Products"*, Fire Mater., 16, 67-75, 1992
- [68] Mascia, L.; Xanthos, M.: *"An Overview of Additives and Modifiers for Polymer Blends: Facts, Deductions, and Uncertainties"*, Adv. Polym. Tech., 11, 237-248, 1992
- [69] Fernandez Rico, E.; Minodo, I.; Garcia Cuervo, D.: *"The effectiveness of PTFE nanoparticle powder as an EP additive to mineral base oils"*, Wear, 262, 1399-1406, 2007
- [70] Sliney, H. "Solid lubricants", *Friction, Lubrication, and Wear Technology*, 18 p., ASM International. 1992. s.204
- [71] Khoddamzadeh, A.; Liu, R.; Wu, X.: *"Novel polytetrafluoroethylene (PTFE) composites with newly developed Tribaloy alloy additive for sliding bearings"*, Wear, 266, 646-657, 2009
- [72] Linder, E.; Cosofret, V.; Ufer, S.; Buck, P.; Kusy, R.; Ash, B.; Nagle, T.: *"Flexible (Kapton-based) Microsensor Arrays of High Stability for Cardiovascular Applications"*, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 89, 361-367, 1993
- [73]. Arakawa, E.; Williams, M.; Ashley, J.; Painter L.: *"The optical properties of Kapton: Measurement and applications"*, J. Appl. Phys., 52, 3579, 1981
- [74] Wood, B.; Bertrand, W.; Bryson, R.; Seiber, B.: *"Surface Effects of Satellite Material Outgassing Products"*, J. Thermophys Heat Transfer, 2, 289-295, 1988
- [75] Groner, M.; George, S.; McLean, R.; Garcia, P.: *"Gas diffusion barriers on polymers using Al₂O₃ atomic layer deposition"*, Appl. Phys. Lett., 88, 051907, 2006
- [76] Kim, H.; Park, S.; Hinsberg, W.: *"Block Copolymer Based Nanostructures: Materials, Processes, and Applications to Electronics"*, Chem. Rev, 110, 146-177, 2010
- [77] Lötters, J.; Olthuis, W.; Veltink, P.; Bergveld, P.: *"The mechanical properties of the rubber elastic polymer polydimethylsiloxane for sensor applications"*, J. Micromech. Microeng., 7, 145-147, 1997
- [78] Beynet, J et al.: *"Low temperature Plasma-Enhanced ALD enables cost-effective Spacer Defined Double Patterning (SDDP)"*, Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng. II, 7520, 2009
- [79] Dhuey, S.; Peroz, C.; Olynick, D.; Calafiore, G.; Cabrini, S.: *"Obtaining nanoimprint template gratings with 10 nm half-pitch by atomic layer deposition enabled spacer double patterning"*, Nanotechnology, 24, 105303, 2013

- [80] Degroote, B.; Rooyackers, R.; Vandeweyer, T.; Collaert, N.; Boullart, W.: *"Spacer defined FinFET: Active area printing of sub-20 nm fins with high density"*, Microelectron. Eng., 84, 609-618, 2007
- [81] Sinha, A.; Hess, D.; Henderson, C.: *"A Top Surface Imaging Method Using Area Selective ALD on Chemically Amplified Polymer Photoresist Films"*, Electrochem. Solid-State Lett, 9, G330-G333, 2006
- [82] Groner, M.; Fabreguette, F.; Elam, J.; George, S.: *"Low-Temperature Al₂O₃ Atomic Layer Deposition"*, Low-Temperature Al₂O₃ Atomic Layer Deposition, 16, 639-645, 2004
- [83] Liang, X.; George, S.; Weimer, W.; Nai-Hong, L.; Blackson, J.; Harris, J.; Peng, L.: *"Synthesis of a Novel Porous Polymer/Ceramic Composite Material by Low-Temperature Atomic Layer Deposition"*, Chem. Mater., 19, 5388-5394, 2007
- [84] Peng, Q.; Tseng, Y.; Darling, S.; Elam, J.: *"A Route to Nanoscopic Materials via Sequential Infiltration Synthesis on Block Copolymer Templates"*, ACS Nano, 5, 4600-4606, 2011
- [85] Gay et al.: *"CMOS compatible strategy based on selective atomic layer deposition of a hard mask for transferring block copolymer lithography patterns"*, Nanotechnology, 21, 435301, 2010
- [86] Misner, M.; Skaff, H.; Emrick, T.; Russel T.: *"Directed Deposition of Nanoparticles Using Diblock Copolymer Templates"*, Adv. Mater., 15, 221-224, 2003
- [87] Dow Corning SlyGard 184 product information
<http://www.dowcorning.com/DataFiles/090276fe80190b08.pdf> (luettu 15.6.2014)
- [88] Chemtura Axion PA1300 data sheet (TMA) (luettu 21.7.2014)
- [89] Denninger H. D. U.S. pat. 7604694 B2, (2009)